

# DIE CHEMIE DES LIGNINS

VON

DR. WALTER FUCHS

PRIVATDOZENT AN DER DEUTSCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN BRÜNN



BERLIN  
VERLAG VON JULIUS SPRINGER  
1926

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG  
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.

ISBN-13: 978-3-642-89726-9

e-ISBN-13: 978-3-642-91583-3

DOI: 10.1007/978-3-642-91583-3

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1926

## Vorwort.

Das vorliegende Buch verdankt seine Entstehung dem Bedürfnisse des Verfassers, bei Untersuchungen über Lignin eine Sammlung aller Tatsachen des Gebietes zu besitzen. In dieser Absicht wurde die Literatur bearbeitet. Während des Zeitraumes, in welchem dies geschah, war die Zahl der Veröffentlichungen, welche sich mit Lignin beschäftigen, in raschem Wachsen begriffen. Dadurch schwoll aber auch der Umfang der angelegten Tatsachensammlung gewaltig an, und es erschien mir nützlich, den gesammelten Stoff monographisch zu behandeln, um Rechenschaft vom Stande der Ligninchemie zu geben.

In formaler Hinsicht wurde das Hauptgewicht zunächst auf die Darstellung der Tatsachen gelegt. Es war nicht immer ganz leicht, diesem Grundsätze treu zu bleiben. Es ist ja eine Eigentümlichkeit wenig ausgebauter und schwierig zu bearbeitender Gebiete, daß die auf ihnen tätigen Forscher es sich meist nicht versagen können, einen Sachverhalt, mag er nun neu aufgefunden oder alt bekannt sein, mit einem Rankenwerk von Meinungen und Theorien zu umkleiden. Grundsätzlich wurden jedoch in diesem Buche Tatsachen und Meinungen tunlichst getrennt.

Es ist ferner besonderer Wert darauf gelegt, auch die Methoden genau zu beschreiben, mit deren Hilfe die Tatsachen ermittelt wurden. Es ist wohl nicht überflüssig, zu bemerken, daß die Darstellung besonders für die Zeit seit 1900 fast ausschließlich auf der Originalliteratur beruht, welche bis zum 1. Januar 1926 berücksichtigt werden konnte.

Die verschiedenartigen Meinungen und Theorien des Gebietes sind nach Möglichkeit im besonderen Zusammenhange besprochen worden. Die Autoren des Gebietes sind — wenigstens für die letzten 30 Jahre; vorher beschäftigte man sich ja nicht näher mit Lignin — nach Absicht des Verfassers vollständig nachgewiesen. Ursprünglich war beabsichtigt, womöglich auch alle Veröffentlichungen der neueren Ligninforschung anzuführen. Indes erwiesen sich an verschiedenen Stellen veröffentlichte Arbeiten eines Autors manchmal als bloße Wiederholungen eines und desselben Sachverhaltes. In solchen Fällen ist Sorge getragen, daß gewissermaßen repräsentative Arbeiten genannt worden sind, in denen sich genügende Hinweise auf andere Veröffentlichungen des betreffenden Autors befinden. So gewährt das Buch einen Überblick über die Tatsachen, Methoden, Theorien und Autoren der Ligninchemie.

Das Gebiet des Lignins erfreut sich seit einiger Zeit einer stetig wachsenden Aufmerksamkeit. Gerade in den letzten Jahren ist eine außerordentlich große Anzahl von Untersuchungen über Lignin erschienen, welche unsere Kenntnis der Tatsachen überaus erweitert haben. Trotzdem bestehen noch zahlreiche Lücken, von denen einige wenige vielleicht etwas durch Untersuchungen ausgefüllt werden konnten, welche im Buche erstmals veröffentlicht sind. Auch an irrigen Angaben fehlt es nicht auf dem Gebiete, ein Umstand, der außer den im Buche mitgeteilten Beobachtungen noch viele weitere Untersuchungen notwendig erscheinen läßt. Gleichwohl werden wichtige Fundamente der Ligninchemie bereits von gesicherten Tatsachen gebildet, und die Zeit ist vielleicht nicht mehr fern, in der auch ein wohlbegründeter theoretischer Überbau des Gebietes errichtet werden kann.

Die Schilderung von Tatsachen und Methoden bildet das erste Ziel der Darstellung; aber nicht ihr letztes. Eine reine Tatsachensammlung würde doch nur Stückwerk bedeuten. Auch hat die Ligninchemie so viele theoretische Beziehungen und so wichtige Grundprobleme, daß es unbillig erschien, dem Leser die Teile der Ligninchemie in die Hand zu geben, ihm aber das geistige Band vorzuenthalten, welches die Teile verknüpft. Darum sind die Tatsachen, soweit es möglich war, auf Gesetzmäßigkeiten zurückgeführt worden; soweit es nicht möglich war, ist dies als Mangel erkannt und bezeichnet worden.

Im Gange der Darstellung wird das Lignin sogleich als wichtiger Bestandteil vieler pflanzlicher Membranen mit Hilfe gewisser Eigentümlichkeiten begrifflich gekennzeichnet, ohne daß bei diesem Vorgange auf philologische Bedenklichkeiten Rücksicht genommen wurde. Es wird sodann die Erkennung des Lignins in seinem natürlichen Vorkommen, hernach seine Isolierung besprochen. Die verschiedenen Ligninpräparate, welche bei der Isolierung des natürlichen oder genuinen Lignins gewonnen werden, haben das Material zu zahlreichen analytischen und strukturerforschenden Untersuchungen gebildet; diese werden genau geschildert. Die Zusammenfassung und Erörterung aller mit den Mitteln der organischen Chemie durchgeführten Arbeiten bildet den ersten Zielpunkt der Darstellung; als Ergebnis wie als Problem wird behandelt, was mit den klassischen Methoden der organischen Chemie erreicht und was erreichbar ist. Nach dem rein chemischen Material wird das botanische und biochemische besprochen. Wie im ersten Teile des Buches das Problem der Konstitution des Lignins die Darstellung beherrscht, so in diesem zweiten Teile das Problem der Entstehung des Lignins. Auch dieser Teil enthält nicht publizierte Resultate, in denen man vielleicht wichtige Beiträge zur Lösung des Entstehungsproblems erblicken dürfen. In einem besonderen Kapitel sind die verschiedensten Theorien über das Lignin

zusammengefaßt und kritisch erörtert. Ein Schlußkapitel behandelt die Technologie des Lignins. Auch hier wird versucht, die primär dargestellten Tatsachen im Lichte von Gesetzmäßigkeiten zu behandeln. Gerade dieses Kapitel kann natürlich angesichts der Wichtigkeit und der Ausdehnung der Industrien, welche ligninhaltige Materialien verarbeiten, nur den Charakter eines Anhangs haben und mehr Ausblick als Einblick gewähren. Allerdings durfte dieses Kapitel auch nicht fehlen, da die Ligninchemie theoretisch und praktisch fast die gleiche Wichtigkeit besitzt. Ich hoffe, daß mein Buch insbesondere auch den Forschern des Gebietes, mögen sie nun Chemiker, Biologen, Botaniker oder Technologen sein, von Wert sein wird.

Eine angenehme Pflicht ist es mir, Herrn Dr. Ing. ERICH HONSIG für seine unermüdliche und sorgfältige Mithilfe bei experimentellen und literarischen Arbeiten auch an dieser Stelle meinen besten Dank abzustatten. Der Verlagsbuchhandlung JULIUS SPRINGER danke ich auf das beste für ihr vielfaches Entgegenkommen.

Brünn, im Juli 1926.

WALTER FUCHS.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Die Erkennung des Lignins in seinem natürlichen Vorkommen . . . . .	1
1. Das Lignin als Bestandteil pflanzlicher Membranen . . . . .	1
2. Die Erkennung des Lignins durch Farbenreaktionen . . . . .	6
3. Die Bestimmung des Lignins unter Zerstörung des Zusammenhanges des pflanzlichen Gewebes . . . . .	17
4. Die Erkennung des Lignins durch den Nachweis von Methoxygruppen . . . . .	19
5. Der Nachweis des genuinen Lignins . . . . .	21
II. Die Isolierung des Lignins aus seinem natürlichen Vorkommen . . . . .	23
1. Allgemeine Bemerkungen über den Aufschluß von pflanzlichem Material zum Zwecke der Ligningewinnung . . . . .	23
2. Die Gewinnung von Ligninpräparaten durch sauren Aufschluß . . . . .	27
a) Der Aufschluß mit Mineralsäuren 27. — b) Der Aufschluß mit schwefliger Säure 33.	
3. Die Gewinnung von Ligninpräparaten durch alkalischen Aufschluß . . . . .	37
4. Die Gewinnung von Ligninpräparaten durch neutralen Aufschluß . . . . .	41
5. Das Lignin von ERICH SCHMIDT . . . . .	43
III. Die Analyse des genuinen Lignins und der Ligninpräparate der Literatur . . . . .	47
1. Die quantitativen Bestimmungsmethoden des genuinen Lignins . . . . .	47
2. Elementarzusammensetzung, physikalische Charakteristik, einzelne Substituenten der Lignine . . . . .	57
3. Vergleich des genuinen Lignins mit den Ligninen in qualitativer und quantitativer Hinsicht . . . . .	67
IV. Charakteristik der Lignine durch Darstellung von Derivaten . . . . .	82
1. Derivate durch Modifikationen an Hydroxylgruppen, Carbonylgruppen und Säuregruppen . . . . .	83
a) Methylierung 83. — b) Acetylierung 85. — c) Benzoylierung 86. — d) Bildung von Phenylhydrazonen 87. — e) Säurederivate 88. — f) Die Ergänzung der analytischen Daten durch das Studium von Ligninderivaten 91.	
2. Derivate durch sonstige Modifikationen . . . . .	94
a) Halogenierung 95. — b) Nitrierung 99. — c) Einführung der Sulfonsäuregruppe 101. — d) Kondensation mit Phenolen 101.	
V. Die chemische Erforschung des Lignins: Oxydation und Reduktion . . . . .	
1. Oxydation . . . . .	103
a) Oxydation in neutraler Lösung 103. — b) Oxydation in saurer Lösung 105. — c) Oxydation in alkalischer Lösung 110.	
2. Reduktion . . . . .	118

a) Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor	118. —
b) Zinkstaubdestillation	122. —
c) Katalytische Hydrierung unter Druck	123.
VI. Die chemische Erforschung des Lignins: Hydrolyse, Kalischmelze und sonstige Bewirkungen . . . . .	129
1. Hydrolyse . . . . .	129
a) Saure Hydrolyse	129. —
b) Hydrolyse in alkalischer Lösung	137.
2. Kalischmelze . . . . .	146
3. Trockene Destillation . . . . .	151
4. Sonstige Bewirkungen . . . . .	162
VII. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der chemischen Forschung . . . . .	167
1. Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen . . . . .	169
a) Die Ligninreaktionen	169. —
b) Fragen und Ergebnisse der quantitativen Analyse	175. —
c) Ermittlung einzelner Gruppen	182.
2. Die Ergebnisse der Konstitutionserforschung . . . . .	187
3. Die Beziehungen zwischen genuinem Lignin und den Ligninen . . . . .	194
4. Zur chemischen Natur des genuinen Lignins . . . . .	198
VIII. Das Entstehen des Lignins: Entwicklungsgeschichte . . . . .	202
1. Die Verbreitung des Lignins nach dem botanischen System . . . . .	202
2. Entstehung und Anreicherung des Lignins in der lebenden Pflanze	210
3. Phylogenie, Ontogenie und Ligninbildung . . . . .	212
IX. Das Entstehen des Lignins: Entwicklungsmechanik . . . . .	214
1. Lebensprozeß und Ligninbildung . . . . .	214
2. Die Verteilung des Lignins in der erwachsenen Pflanze . . . . .	215
3. Die Bedeutung der Ligninbildung für die Pflanze . . . . .	217
4. Chemie und Struktur der verholzten Membrane . . . . .	223
5. Lebensprozesse, welche mit der Ligninbildung im Zusammenhang stehen . . . . .	235
X. Die Umwandlungen und das Vergehen des Lignins in der Natur . . . . .	244
1. Die Umwandlungen des Lignins in der lebenden Pflanze . . . . .	244
2. Das Schicksal des Lignins in der erkrankten und in der toten Pflanze	246
3. Die Umwandlungen des Lignins in erdgeschichtlichen Zeiträumen	252
XI. Theorien über Lignin . . . . .	274
1. Allgemeine Bemerkungen . . . . .	274
2. Das Konstitutionsproblem . . . . .	277
3. Das Verknüpfungsproblem . . . . .	289
4. Das Entstehungsproblem . . . . .	290
XII. Zur Technologie des Lignins . . . . .	293
1. Die Industrien ligninhaltiger Rohstoffe . . . . .	294
a) Die Holzverkohlung	294. —
b) Die Zellstofffabrikation	297. —
c) Der Aufschluß von Futtermitteln	302. —
d) Die Verzuckerung des Holzes	303. —
e) Theorie des Aufschlusses zur Entfernung von Lignin	305.
2. Die Verwertung ligninhaltiger Ablaugen . . . . .	309
a) Die Schwarzlauge	309. —
b) Die Sulfitablauge	309.
3. Zur Analyse ligninhaltiger Industrieprodukte . . . . .	313
Namenverzeichnis . . . . .	314
Sachverzeichnis . . . . .	317

## Tabellenverzeichnis.

	Seite
1. Die Ligninreaktionen gebenden primären aromatischen Amine . . . . .	8
2. Die Ligninreaktionen gebenden sekundären aromatischen Amine . . . . .	10
3. Die Ligninreaktionen gebenden Phenole und Naphthole . . . . .	11
4. Ligningehalt einiger Hölzer . . . . .	50
5. Analytische Daten von Schwefelsäurelignin . . . . .	59
6. Analytische Daten von Salzsäurelignin . . . . .	60
7. Analytische Daten von Salzsäurelignin nach KÖNIG und RUMP . . . . .	60
8. Analytische Daten von Alkalilignin . . . . .	61
9. Analytische Daten von Alkalilignin nach BECKMANN, LIESCHE und LEH- MANN . . . . .	62
10. Analytische Daten von Ligninsulfonsäure . . . . .	63
11. Analytische Daten des Ligninkomplexes von Ligninsulfonsäure . . . . .	64
12. Löslichkeitsverhältnisse von Ligninpräparaten . . . . .	66
13. Molekulargewicht von Alkalilignin . . . . .	68
14. Elementarzusammensetzung einiger Hölzer . . . . .	70
15. Methoxylgehalt einiger Hölzer . . . . .	70
16. Zerlegungsanalyse einiger Hölzer . . . . .	71
17. Zerlegungsanalyse einiger Hölzer . . . . .	72
18. Saure Hydrolyse einiger Hölzer . . . . .	72
19. Zerlegungsanalyse einiger Hölzer . . . . .	73
20. Kohlehydratgehalt einiger Hölzer . . . . .	73
21. Methoxylgehalt des genuinen Lignins einiger Hölzer . . . . .	76
22. Durchschnittliche Elementarzusammensetzung des genuinen Lignins sowie der Ligninpräparate einiger Hölzer . . . . .	78
23. Farbenreaktionen des Fichtenholzes und der aus ihm hergestellten Lignin- präparate . . . . .	81
24. Phloroglucinzahlen des Fichtenholzes und der aus ihm hergestellten Lignin- präparate . . . . .	82
25. Methylierung von WILLSTÄTTERlignin . . . . .	84
26. Methylierung von Alkalilignin . . . . .	84
27. Methylierung von Ligninsulfonsäure . . . . .	85
28. Elementarzusammensetzung von Benzoylligninsäure . . . . .	87
29. $\beta$ -Naphthylaminderivate von Ligninsulfonsäuren . . . . .	90
30. $\beta$ -Naphthylaminderivate von Ligninsulfonsäuren . . . . .	90
31. Hydroxylgehalt von Ligninpräparaten . . . . .	93
32. Formeln einiger Ligninpräparate . . . . .	94
33. Verlauf der Oxydation von CROSSlauge mit Chromsäure . . . . .	108
34. Effekt der Behandlung von Fichtenholz und Fichtenholzligninen mit Chlordioxyd . . . . .	109
35. Die bei der Druckoxydation von Salzsäurelignin erhaltenen Säuren . . . . .	115
36. Die Ausbeuten der Druckoxydation . . . . .	116
37. Die bei der Reduktion von WILLSTÄTTERlignin erhaltenen Kohlenwasser- stoffe . . . . .	120
38. Die Ausbeuten der Reduktion von WILLSTÄTTERlignin nach WILLSTÄTTER und KALB . . . . .	121
39. Die bei der Zinkstaubdestillation von Lignin erhaltenen Produkte . . . . .	122



	Seite
40. Die bei der Zinkstaubdestillation von Lignin erhaltenen Produkte. . .	123
41. Die bei der Druckhydrierung von Cellulose, Holz und Lignin erhaltenen Produkte . . . . .	125
42. Der bei der Druckhydrierung von Cellulose, Holz und Lignin erhaltene Teer. . . . .	126
43. Zusammensetzung entmethylierter Alkalilignine . . . . .	130
44. Daten einiger Salzsäurelignine . . . . .	132
45. Saure Hydrolyse einiger Salzsäurelignine . . . . .	133
46. Zuckerausbeuten aus einigen Salzsäureligninen. . . . .	134
47. Furfuroldestillation einiger Salzsäurelignine . . . . .	135
48. Säurelöslichkeit von Salzsäurelignin . . . . .	136
49. Säurelöslichkeit von Salzsäurelignin . . . . .	136
50. Druckerhitzung von Lignin, Cellulose und Sulfitlauge . . . . .	142
51. Alkalische Druckerhitzung von Lignin und Cellulose . . . . .	142
52. Elementarzusammensetzung von Huminstoffen aus Lignin . . . . .	143
53. Ausbeuten der alkalischen Druckerhitzung von Lignin . . . . .	145
54. Nachweis von Brenzkatechin, Protokatechusäure und Vanillinsäure . .	147
55. Kalischmelze von Lignin WILLSTÄTTER . . . . .	148
56. Ausbeuten bei der Kalischmelze von Alkaliligninen . . . . .	149
57. Abspaltung von Schwefel bei der Kalischmelze von Ligninsulfonsäure .	150
58. Trockene Destillation von Holz, Cellulose und Lignin . . . . .	152
59. Urdestillation von Lignin . . . . .	153
60. Zerlegung des Ligninurteers in saure und neutrale Bestandteile. . . .	154
61. Urdestillation von Holz, Cellulose und Lignin. . . . .	154
62. Trockene Destillation von Lignin. . . . .	155
63. Die Bestandteile des Ligninurteers der Vakuumdestillation . . . . .	157
64. Vakuumdestillation von Cellulose, Holz und Salzsäurelignin. . . . .	157
65. Bei der Vakuumdestillation von WILLSTÄTTERlignin erhaltene Kohlen- wasserstoffe . . . . .	160
66. Naphtholschmelze von WILLSTÄTTERlignin. . . . .	166
67. Die Phloroglucinreaktion aromatischer Verbindungen. . . . .	170
68. Molekulargewichte von Ligninpräparaten . . . . .	178
69. Durchschnittliche Elementarzusammensetzung von Lignin, Ligninpräpa- raten sowie einiger organischer Komplexe . . . . .	179
70. Einfluß des Pentosangehaltes auf die Analysendaten von Lignin . . . .	180
71. Verschiedene Veränderungen des genuinen Lignins. . . . .	181
72. Abbaumethoden der Ligninchemie . . . . .	188
73. Abbauprodukte von Salzsäurelignin . . . . .	189
74. Abbauprodukte von Alkalilignin . . . . .	190
75. Abbauprodukte von Ligninsulfonsäure . . . . .	191
76. Abbauprodukte von genuinem Lignin. . . . .	192
77. Die Abbauprodukte des genuinen Lignins und einiger Ligninpräparate	193
78. Zeitlicher Verlauf der Verholzung bei verschiedenen Pflanzen. . . . .	210
79. Zeitlicher Verlauf der Ligninbildung des Winterroggens. . . . .	211
80. Mechanische Eigenschaften einiger Hölzer. . . . .	218
81. Änderung der Zusammensetzung des Holzes durch Vermoderung . . . .	248
82. Elementarzusammensetzung von Torf, Braunkohle, Steinkohle und An- thrazit. . . . .	256
83. Analyse einiger Torfe . . . . .	257
84. Autoxydation von Cellulose, Holz und Lignin. . . . .	260
85. Inkohlung von Cellulose, Holz und Lignin . . . . .	272
86. Zusammensetzung von Stroh und Kraftstroh . . . . .	303

## Abkürzungsverzeichnis.

### Zeitschriften:

A.	= (LIEBIGS) Annalen der Chemie.
A. ch.	= Annales de chimie et de physique.
Ann. Sci. Nat.	= Annales des Sciences naturelles.
Ark. f. Kemi	= Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi.
B.	= Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
B. Bot.	= Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft.
Bio. J.	= Biochemical Journal.
Bio. Z.	= Biochemische Zeitschrift.
Bl.	= Bulletin de la Société chimique de France.
Bl. Soc. chim. Belg.	= Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bot. C.	= Botanisches Zentralblatt.
Br.	= Brennstoffchemie.
Bull. Sci. Pharm.	= Bulletin des Sciences Pharmacologiques.
C.	= Chemisches Zentralblatt.
Cell.	= Cellulosechemie, wissenschaftliche Beilätter zu der Zeitschrift „Der Papierfabrikant“.
C. r.	= Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
Ch. I.	= Chemische Industrie.
Ch. Z.	= Chemiker-Zeitung.
D.	= DINGLERS polytechnisches Journal.
Diss.	= Dissertation.
D. R. P.	= Patentschrift des Deutschen Reiches.
Fr.	= (FRESENIUS') Zeitschrift für analytische Chemie.
G.	= Gazzetta chimica Italiana.
H.	= (HOPPE-SEYLER'S) Zeitschrift für physiologische Chemie.
Helv.	= Helvetica chimica acta.
J.	= Jahresbericht der Chemie.
J. Biol. Chem.	= Journal of Biological Chemistry.
J. pr.	= Journal für praktische Chemie.
J. Ind. Eng. Chem.	= Journal of Industrial and Engineering Chemistry.
Journ. de Pharm.	= Journal de Pharmacie.
Kolloid-Z.	= Kolloid-Zeitschrift.
M.	= Monatshefte für Chemie.
Österr. bot. Ztschr.	= Österreichische botanische Zeitschrift.
Ö. P. A.	= Österreichische Patentanmeldung.
P. Ch. S.	= Proceedings of the chemical Society of London.
Papierfabr.	= Papierfabrikant.
Ph. Ch.	= Zeitschrift für physikalische Chemie.
Pharm. M.	= Pharmazeutische Monatshefte, Beiblatt zu „Pharmazeutische Post“.
PRINGSHEIMS Jahrb.	= Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik, herausgegeben von N. PRINGSHEIM.

Proc. Roy. Soc.	= Proceedings of the Royal Society (London).
Soc.	= Journal of the chemical Society of London.
Soc. Ind.	= Journal of the Society of chemical Industry.
Svensk Kem. Tidskr.	= Svensk Kemisk Tidskrift.
Wochenbl. f. Papierfabr.	= Wochenblatt für Papierfabrikation.
Z.	= Zeitschrift für Chemie.
Z. Ang.	= Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. f. wiss. Mikr.	= Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.
Z. N. G.	= Zeitschrift für die Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel.
Z. Ver. D. Ing.	= Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure.

**Werke:**

Abderhalden	= E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Berlin 1910ff.
Abh. Kohle	= Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, herausgegeben von FRANZ FISCHER, Berlin 1917ff.
BEILSTEIN	= BEILSTEIN'S Handbuch der organischen Chemie (3. Aufl.).
Beiträge	= P. KLASON, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes, Berlin 1911.
CZAPEK	= F. CZAPEK, Biochemie der Pflanze, Jena 1913.
Frdl.	= P. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Berlin 1920ff.
HÖNIG-Festschrift	= Über Naturprodukte, Festschrift zum 70. Geburtstag von MAX HÖNIG, herausgegeben von M. B. MARGOSCHES und W. FUCHS, Leipzig 1923.
HOUBEN-WEYL	= Die Methoden der organischen Chemie (WEYLS Methoden), herausgegeben von HOUBEN, Leipzig 1921—24.
R. Cell.	= C. F. CROSS und E. I. BEVAN, Researches on Cellulose, London 1901—1922.
SCHWALBE	= C. G. SCHWALBE, Die Chemie der Cellulose, Berlin 1911.
ULLMANN	= ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, Berlin—Wien 1914—23.

# I. Die Erkennung des Lignins in seinem natürlichen Vorkommen.

## 1. Das Lignin als Bestandteil pflanzlicher Membranen.

Weit länger schon als ein Jahrhundert beschäftigt sich die Forschung mit der chemischen Untersuchung der Pflanzen. Die charakteristische Eigenart der pflanzlichen Zelle, von einer Membran umgeben zu sein, hat hierbei schon sehr frühzeitig wichtige Fingerzeige für die wissenschaftliche Bearbeitung gegeben. Es ergab sich, daß zwischen Zellinhalt und Zellmembran wesentliche Unterschiede in chemischer Hinsicht bestehen. Während für die Inhaltskörper der Zelle gar bald der Stickstoffgehalt als besonders charakteristisch erkannt wurde, schafften bereits die ersten Elementaranalysen von pflanzlichen Membranen und insbesondere von Holz — diese wurden zu Anfang des vorigen Jahrhunderts von GAY-LUSSAC sowie THENARD ausgeführt — Klarheit darüber, daß in diesem Materiale ein Gehalt an Stickstoff überhaupt nicht oder nur in verschwindendem Maße vorhanden sei.

Als Träger der eigentümlichen Lebenserscheinungen kommen bekanntlich vor allem die stickstoffhaltigen Eiweißverbindungen in Betracht. Solche können sich demnach am Aufbau pflanzlicher Membranen nicht oder kaum beteiligen. In der Tat bestand schon bald nach jenen ersten Elementaranalysen des Holzes kein Zweifel darüber, daß wichtige Teile der Zellmembran in die Gruppe der Kohlehydrate gehören müßten, jene Gruppe stickstofffreier Verbindungen, welche das hauptsächlichste Brenn- und Betriebsmaterial sowohl für den tierischen als auch für den pflanzlichen Körper darstellt. Angehörige dieser Gruppe mußten im Falle der pflanzlichen Membranen eine besondere Funktion, eine Schutz- und Stützfunktion erfüllen; in dem unter ihrer Mitwirkung gebildeten schützenden Kreise spielen sich die Lebenserscheinungen des Protoplasmas ab.

Freilich konnte — trotz der eben skizzierten einschränkenden Erkenntnis — die Zellmembran als ein Erzeugnis des Lebens aus einer verwirrenden Vielzahl chemischer Individuen bestehen. Diese Vielzahl wurde jedoch allmählich eingengt, und als erste scharf umrissene

Individualität wurde von PAYEN<sup>1)</sup> die Cellulose beschrieben. Diese Verbindung konnte der französische Forscher aus den Zellwänden zahlreicher Pflanzen und verschiedener Pflanzenteile gewinnen, indem er sein Untersuchungsmaterial nacheinander mit Alkohol, Äther, Wasser, Alkalien und Säuren behandelte. War nun die Cellulose durch die Summe dieser verschiedenen Bewirkungen nach dem Vorgange PAYENS isoliert, von allen anderen Bestandteilen der Zellwände befreit, von Beimengungen gereinigt, so konnte sie weiters durch verschiedene Reaktionen identifiziert und wohl charakterisiert werden. Cellulose gibt bekanntlich mit dem Chlorzink-Jod-Reagens, welches F. SCHULZE<sup>2)</sup> eingeführt hat, eine Blaufärbung und ist in SCHWEIZERS<sup>3)</sup> Reagens, einer Lösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak, löslich.

Ein besonders wichtiges Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Cellulose wurde alsbald das Holz. Aus Holz konnte man sie in vorzüglicher Ausbeute gewinnen. Damit war aus der Summe der Bestandteile der pflanzlichen Membranen eine charakteristische Komponente erkannt und herausgehoben; und dieser Erfolg ließ es wünschenswert erscheinen, dem verbleibenden Restbetrage, der Gesamtheit der anderen Wandbestandteile, einen besonderen Namen zu erteilen. Bei dieser Namengebung hat nun eine Eigentümlichkeit Pate gestanden, welche die Cellulose vor allem in ihrem wichtigsten natürlichen Vorkommen, nämlich im Holze, besitzt. Im Holze treten die charakteristischen Reaktionen der Cellulose meist gar nicht oder nur mangelhaft auf. Um sie zu erhalten, muß die Cellulose vorerst aus ihrem natürlichen Vorkommen herauspräpariert werden. Demnach schien es, als ob die Cellulose von der Summe der anderen Zellbestandteile gewissermaßen umhüllt oder inkrustiert sei und so erhielt diese Summe der anderen Membranbestandteile schon von PAYEN die Bezeichnung der inkrustierenden Substanz.

Darunter verstand man demnach alle jene Anteile der pflanzlichen Membran, welche bei der Herstellung der Cellulose entfernt worden waren oder welche doch wenigstens bei diesem Vorgange hätten entfernt werden müssen. Es hat nun schon zur Zeit PAYENS nicht an Bemühungen gefehlt, die Gesamtheit der inkrustierenden Substanzen in einzelne chemisch definierte Stoffe zu zerlegen. Allein den Bemühungen von PAYEN selbst und anderen Forschern war in dieser Hinsicht kein rechter Erfolg beschieden. Mehr Glück hatte später FREMY<sup>4)</sup>,

<sup>1)</sup> C. r. 7, 1052 (1838); 8, 51 u. 169; 9, 149 (1839); Ann. Sci. Nat. [2] 2, 21 (1839); Mémoire sur le développement des végétaux, p. 271.

<sup>2)</sup> Nach CZAPEK, I, 646.

<sup>3)</sup> E. SCHWEIZER, J. pr. 76, 109, 344 (1857). Über den Chemismus des Lösungsvorganges vgl. W. TRAUBE B. 543, 220 (1921); 55, 1899 (1922).

<sup>4)</sup> C. r. 88, 1048 (1879); 83, 1136 (1876); 94, 108 (1882).

dessen „Vasculose“ jedoch nicht die verdiente Beachtung fand<sup>1)</sup>. Es sei noch erwähnt, daß unter den Bezeichnungen, welche PAYEN verschiedenen Fraktionen der inkrustierenden Substanz zuteilte, auch die Bezeichnung Lignin sich findet.

Für die Summe der zunächst nicht näher zu kennzeichnenden Stoffe, welche neben der Cellulose am Aufbau der Zellwände beteiligt sind, einen Namen zu wählen, welcher der chemischen Nomenklatur von damals gemäß war, vermied PAYEN. Als später SCHULZE<sup>2)</sup> fand, daß die genannte Summe sich in bestimmter Weise leicht zerstören lasse — ein Gemisch aus Kaliumchlorat und Salpetersäure leistete die Zerstörung — glaubte er, in ihr eine der Hauptsache nach einheitliche Substanz erblicken zu dürfen, welche er als Lignin bezeichnete. Diese Bezeichnung, welche nach manchen Angaben auf DECANDOLLE zurückgeht, ist seither vielfach in der Chemie und Physiologie der Pflanzen angewendet worden, ohne daß damit immer ein präziser oder wenigstens stets der gleiche chemische Begriff verbunden worden wäre. Vielleicht im weitesten Sinne wird das Wort von G. LANGE<sup>3)</sup> benutzt, der darunter einfach eine Holzsubstanz versteht, welche in bestimmter Weise vorbehandelt wurde. Im Laufe der Entwicklung ist indes der Inhalt des Begriffes strenger gefaßt und sein Umfang mehr und mehr eingeschränkt worden.

Der Begriff der inkrustierenden Substanzen war offenbar aus dem Vorstellungskreise der Pflanzenphysiologie geholt worden. Nach Entfernung der inkrustierenden Substanzen lag die Cellulose in mehr oder minder reinem Zustande, als reine Cellulose oder als sogenannte „Rohfaser“ vor. Derartigen Präparaten eine botanisch-morphologische Bezeichnung zu geben; für sie gewissermaßen ein Gegenstück zu dem Namen der Inkrusten zu finden, war für die Chemiker schon damals und mehr noch heute keineswegs notwendig. Ganz neuerdings wird indes von ERICH SCHMIDT<sup>4)</sup> eine Nomenklatur verwendet, nach welcher die nach seinem Verfahren gewonnene Rohfaser als Skelettsubstanz, die anderen Bestandteile der pflanzlichen Zellwand demgegenüber als Inkrusten oder Lignin bezeichnet werden.

Mittlerweile hat jedoch die chemische Forschung in der Differenzierung der inkrustierenden Substanzen erhebliche Fortschritte gemacht. Man fand zunächst, daß sich in den Zellwandungen Kohlenhydrate vorfinden, welche von verdünnten Mineralsäuren leicht und quantitativ in einfache Zucker, wie Glucose, Mannose, Galaktose, Xylose, Arabinose, zerlegt und von Oxydationsmitteln leicht zerstört werden. Diese Kohlenhydrate erhielten die Bezeichnung Hemicellu-

<sup>1)</sup> Vgl. hiezu: F. FISCHER u. H. SCHRADER, Entstehung u. chem. Struktur d. Kohle, Essen 1922.

<sup>2)</sup> J. 491 (1857).      <sup>3)</sup> H. 14, 15 (1890).

<sup>4)</sup> E. SCHMIDT u. E. GRAUMANN, B 54, 1860 (1921); — Weiteres im folgenden.

losen<sup>1)</sup>. Soweit sie sich als aus Pentosen aufgebaut erweisen, kommt für sie der Name Pentosane zur Anwendung. Ein wohl definiertes Pentosan ist das Xylan<sup>2)</sup>. Nach mehreren Angaben scheint es im Holz auch Methylpentosane zu geben<sup>3)</sup>.

Als zweite Gruppe der Hemicellulosen kommen die aus Hexosen aufgebauten Hexosane in Betracht. Es scheint hier ein Mannan<sup>4)</sup> und ein Galaktan<sup>5)</sup> zu geben. In diesem Zusammenhange muß auch der hervorragenden Untersuchungen gedacht werden, welche von KARRER über das Lichenin<sup>6)</sup> angestellt worden sind. Dieses Lichenin ist eine wohldefinierte chemische Verbindung; man hat sei zuerst im „isländischen Moos“, der Flechte *Cetraria islandica*, gefunden und in ihr lange Zeit eine Art pflanzenphysiologischer Rarität, eine „Flechtenstärke“ erblickt. Nach den Untersuchungen von P. KARRER, M. STAUB und J. STAUB<sup>7)</sup> kommt jedoch diesem anscheinend gleichgültigen Körper eine allgemeine physiologische Bedeutung zu. Man kann das Lichenin nicht mehr in die Nachbarschaft der Stärke bringen; vielmehr muß die Verbindung geradezu als Reservecellulose bezeichnet werden. Das Lichenin konnte von den genannten Forschern in den verschiedenartigsten Pflanzen nachgewiesen und mit Cellulose in einen engen genetischen Zusammenhang gebracht werden. Chemisch kann es als Glucan bezeichnet werden.

Sowohl die Hemicellulosen als auch die Cellulose selbst müssen ihrem Charakter als Kohlenhydrate gemäß bei der Hydrolyse quantitativ in einfache Zucker überzuführen sein. Dieser Effekt war bekanntlich speziell im Falle der im Holz enthaltenen Cellulose nur sehr schwer zu erreichen; jedenfalls kann aber heute als sicher gelten, daß Cellulose zu 100%<sub>0</sub> in Glucose zu verwandeln ist<sup>8)</sup>.

Neben Zucker entsteht übrigens bei der Hydrolyse von Holz und pflanzlichen Membranen durch Alkalien oder Säuren fast immer auch Methylalkohol in wechselnden Mengen als Erzeugnis der Spaltung. Weiters hinterblieb bei den verschiedenartigsten Hydrolysen, durch welche Kohlenhydrate unzweifelhaft erfaßt werden mußten, ein er-

<sup>1)</sup> Vgl. BEILSTEIN, I. Ergänzungsband, 3. Aufl., S. 586. Dasselbst Nachweis von Originalliteratur.

<sup>2)</sup> Über Xylan: (Es wird besonders von den älteren Autoren als Holzgummi bezeichnet). POUHAREDE u. FIGUIER, *Journ. de Pharm.*, **12**, 81; **A. 64**, 387 (1848). — THOMSEN, *J. pr.* **19**, 146 (1879). — WHEELER u. TOLLENS, *A.* **254**, 304 (1889); ALLEN u. TOLLENS, *A.* **260**, 289 (1890). — SALKOWSKY, *H.* **34**, 142 (1901); **35**, 210 (1901); **117**, 48 (1921). — EMIL HEUSER, *J. pr.* **103**, 69 (1921).

<sup>3)</sup> Vgl. FROMHERZ, *H.* **50**, 209 (1906).

<sup>4)</sup> Vgl. G. BERTRAND, *C. r.* **129**, 1025 (1899).

<sup>5)</sup> TH. SELIWANOFF, *C.* **1889**, I, 549; vgl. auch FROMHERZ, l. c.

<sup>6)</sup> Vgl. P. KARRER, *Polymere Kohlenhydrate*, Leipzig 1925.

<sup>7)</sup> *Helv.* **7**, 150 (1924).

<sup>8)</sup> R. WILLSTÄTTER u. L. ZECHMEISTER, *B* **46**, 4201 (1913).

heblicher Anteil der pflanzlichen Membranen als unhydrolysiertes Rückstand; und wenigstens unter den Bedingungen, unter welchen selbst die schwer angreifbare Cellulose der Hydrolyse zum Opfer fiel, konnten aus diesem Rückstand höchstens unbedeutende Mengen Zucker gewonnen werden. Gleichzeitig ergab sich, daß gerade dieser Rückstand der üblichen Kohlenhydrat-Hydrolysen als Muttersubstanz für den Methylalkohol in Betracht kommt; denn in ihm konnte ein reicher Methoxylgehalt nachgewiesen werden. Daß daneben auch Methylpentosane Methylalkohol liefern, ist wenig wahrscheinlich.

Demnach erschien es wohl naheliegend, die historische Bezeichnung Lignin auf den unverzuckerbaren und methoxylhaltigen Anteil pflanzlicher Membranen zu beschränken. Neuere Forschungen machen indes hier einen besonderen Hinweis notwendig. Neben dem Lignin kann nämlich eine Substanz vorkommen, welche, wie man seit den Arbeiten von TH. V. FELLEBERG<sup>1)</sup> weiß, gleichfalls Methylalkohol abzuspalten vermag. Diese Substanz ist das sogenannte Pektin; über sie haben Forschungen von FELLEBERG, insbesondere aber von F. EHRLICH<sup>2)</sup> Klarheit gebracht.

Es gibt vielleicht mehrere Pektine; FELLEBERG ist der Ansicht, daß Holz- und Fruchtpektin nicht identisch sind. Jedenfalls aber liegt im Pektin der Methylester einer Carbonsäure vor, deren Abbau nach den Untersuchungen von EHRLICH über kompliziertere Zwischenstufen, insbesondere ein Tetragalakturonsäureanhydrid, schließlich zu d-Galaktose und d-Galakturonsäure führt. Auf neueste Arbeiten über Pektin wird im 8. Kap. eingegangen. Pektin läßt sich nun als Methylester bereits durch verdünnte Lauge verseifen und kann so von dem Lignin unterschieden werden, dessen Methoxylgruppen sich in festerer Bindung befinden.

Cellulose, Lichenin, zumindest manche Pentosane, übrigens auch die Stärke, werden nach neuester Anschauung als Assoziationsprodukte polymerer Grundkörper betrachtet; als solche Grundkörper kommen verschiedene Anhydrozucker in Betracht<sup>3)</sup>. Den Pektinen muß dagegen ein anderer Bauplan zugrunde liegen. Nach einer Vermutung FELLEBERGS kommt den Pektinen in der lebenden Pflanze bei der Entstehung des Lignins die Rolle eines Vermittlers zu. Diese kann sich zunächst auf den Methoxylgehalt des Lignins beziehen; es kann jedoch auch die Meinung ausgesprochen werden, daß in dem allgemeinen Bauplane des Lignins Ähnlichkeiten mit Pektin bestehen. In dieser Vermutung bestärkt mich eine ganz kürzlich erschienene Arbeit von A. FRIEDRICH und J. DIWALD<sup>4)</sup>. Auf diese Dinge wird noch zurückgekommen.

<sup>1)</sup> Z. B.: Bio. Z. 85, 45 (1918).      <sup>2)</sup> Ch. Z. 41, 197 (1917).

<sup>3)</sup> Vgl. H. PRINGSHEIM, Die Polysaccharide, Berlin 1923.

<sup>4)</sup> M. 46, 31 (1925).



Die Abgrenzung des Lignins gegen die anderen Membranbestandteile hat demnach viel Mühe gekostet, und sie ist auch heute noch keineswegs völlig durchführbar. So viel ist indes sicher, daß den Hauptanteil unter den die Zellwände aufbauenden Körpern die Kohlenhydrate stellen. Die Menge des Lignins ist wechselnd; vorgeifend sei bemerkt, daß sie besonders im Falle der Membranen der Hölzer beträchtlich ansteigen kann und dann ein starkes Viertel der Gesamtsubstanz der Zellwände ausmacht.

Die Summe aller Kohlenhydrate vermehrt um den Betrag des Lignins macht übrigens niemals genau 100% bei der Analyse von Zellwänden aus, kommt jedoch diesem Werte nahe. Die Differenz auf 100 wird von einem Reste gedeckt, dessen Auftreten, Zusammensetzung und absolute Menge einen mehr zufälligen Charakter zu haben scheint. Es handelt sich hierbei um ein wirres und wechselndes Gemisch von Stoffen; unter ihnen finden sich Eiweißkörper, Harze, Fette, Wachse, Farbstoffe, Gerbstoffe und überhaupt die verschiedenartigsten organischen Körper sowie auch anorganische Anteile, welche letztere den geringen Aschengehalt der Membran bedingen. Allein die Gesamtmenge aller dieser Stoffe tritt sowohl gegenüber dem Kohlenhydratanteil, wie auch gegenüber dem Ligninanteil sehr zurück. Das Lignin bildet nach den vorstehenden Ausführungen jedenfalls einen erheblichen Bruchteil in der Gesamtsubstanz vieler Membranen, und es erhebt sich nun die Frage, wie man diese zunächst vorläufig charakterisierte Substanz in ihrem natürlichen Vorkommen erkennen kann.

## 2. Die Erkennung des Lignins durch Farbenreaktionen.

Die Aufgabe, das Lignin in seinem natürlichen Vorkommen zu erkennen, tritt besonders oft an den Pflanzenphysiologen heran. Die subtile Arbeitsweise, welche mit der mikroskopischen Technik verbunden ist, zwang dazu, nach Reagenzien Ausschau zu halten, die mit Lignin rasch eintretende und charakteristische Reaktionen, und zwar insbesondere Farbenreaktionen, geben sollten. In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts ist nun eine große Zahl von Reagenzien für den genannten Zweck vorgeschlagen worden. Überschaute man diese zahlreichen Vorschläge, so gewinnt man fast den Eindruck, daß die Erforscher des Pflanzenbaues und der Pflanzenstoffe mit einer Art naiver Entdeckerfreude alle möglichen Substanzen und die verschiedensten Reagenzien, deren sie habhaft werden konnten, zum Nachweise des Lignins herangezogen haben. Über das reiche Material, welches auf diese Weise zusammengetragen wurde, soll nun im folgenden ein systematischer Überblick gegeben werden.

Hierbei seien zunächst diejenigen Erscheinungen besprochen, welche allem Anschein nach ohne chemische Umsetzung zustande kommen.

Es sind dies Vorgänge, welche zwar mit recht augenfälligen Färbungen verküpft sind, bei denen jedoch diese Färbungen nicht auf das Entstehen eines Farbstoffes aus den Teilnehmern der Reaktion zurückzuführen sind. Vielmehr handelt es sich dabei nur um die Speicherung eines hinzugefügten Farbstoffes im untersuchten Material. Die Ursache der in Rede stehenden Färbungen ist in physikalischen Eigenschaften des untersuchten Materiales gelegen, es handelt sich um Erscheinungen der Oberflächenenergie, um Phänomene der Adsorption. Verschiedene „Anilinfarben“ färben außer anderen Zellbestandteilen auch Lignin an<sup>1)</sup>. Anthocyan kann nach dem Vorgange von GERTZ<sup>2)</sup> gleichfalls zum Nachweis von Verholzung herangezogen werden, da verholzte Zellwände diesen Farbstoff in auffallender Weise speichern. Schnitte in eine mit Schwefelsäure angesäuerte wässrige Anthocyanlösung gelegt, sind nach 5—10 Minuten leuchtend purpurrot; behandelt man nach dem Auswaschen mit Bleiacetat, so wird der Farbstoff blaugrün ausgefällt. Anthocyan ist jedoch kein eindeutiges Reagens auf Holzstoff, da es auch Zellkerne, Eiweißkristalle der Aleuronkörner, gewisse unverholzte Bastfasern und besonders stark Moosmembranen, in denen die Annahme von Lignin Schwierigkeiten bereitet, anfärbt. Nach der Meinung des Autors beruhen diese Färbungen auf nicht näher bekannten, an spezielle Strukturverhältnisse gebundene Adsorptionserscheinungen.

Diesen komplizierten organischen Adsorptionsreagenzien hat kürzlich CASPARIS<sup>3)</sup> ein neues anorganisches Reagens der Gruppe an die Seite gestellt, nämlich das Kobaltorhodanid, welches in wässriger Lösung von 15—40<sup>0</sup>/<sub>0</sub> verholzte Membranen blau färbt; freilich auch andere Zellbestandteile. Wahrscheinlich handelt es sich auch bei diesem nicht eindeutigen Reagens um Erscheinungen der Adsorption.

Im Gegensatz zu den vorgenannten Reagenzien sind nun die im folgenden besprochenen dadurch gekennzeichnet, daß es bei ihnen höchstwahrscheinlich zu einer chemischen Wechselwirkung zwischen Reagens und Substrat kommt. In manchen Fällen können Zweifel bestehen, ob es sich um physikalische oder chemische Wirkungen handelt. So sind beim Auftreten von Färbungen bei der Einwirkung von Fuchsin in verschiedenen Anwendungsformen wahrscheinlich verschiedene Ursachen im Spiel. Die mit neutralen Fuchsinlösungen entstehende rotviolette Färbung dürfte auf Adsorption zurückzuführen sein, salzsaure und mehr noch schweflige saure Fuchsinlösungen, mit welchen man etwas andere, später mitgeteilte Färbungen erzielt, färben wohl chemisch.

Jene Reagenzien, deren Anwendung zu einer chemischen Wechsel-

<sup>1)</sup> Vgl. CZAPEK, I, S. 692 (1913). S. ferner Kap. 8.





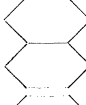
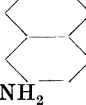


<sup>2)</sup> O. GERTZ, Z. f. wiss. Mikr. 33, 7, (1916).

<sup>3)</sup> Pharm. M., I, 121 (1920).

wirkung mit dem Substrate führt, lassen sich nun in verschiedener Richtung sichten und gliedern. Zunächst gibt es Reaktionen, deren Ergebnis vielleicht als eine Synthese betrachtet werden kann. Im Verlauf derartiger Reaktionen tritt das Reagens mit einer Komponente der pflanzlichen Membran zu einer farbigen Verbindung zusammen, deren Entstehen als Beweis für die Anwesenheit von Lignin angesehen wird. Das verwendete Reagens kann hierbei verschiedenen Klassen der organischen Systematik entnommen werden.<sup>1)</sup>

Als erste dieser Klassen seien die primären aromatischen Amine besprochen. Die nachstehende Tabelle 1 faßt die zu Ligninreaktionen herangezogenen Vertreter der Körperklasse zusammen und gibt die hierbei auftretende Färbung sowie den Namen des Beobachters an.

Tabelle 1.  
Die Ligninreaktionen gebenden primären aromatischen Amine

Verbindung	Formel	Färbung	Autor
Anilin	$\text{NH}_2$ 	gelb	RUNGE <sup>2)</sup>
o-Toluidin	$\text{NH}_2$ 	gelb	GRANDMOUGIN <sup>3)</sup>
m-Toluidin	$\text{NH}_2$ 	gelb	GRANDMOUGIN <sup>3)</sup>
p-Toluidin	$\text{NH}_2$ 	gelb	SINGER <sup>4)</sup>
$\alpha$ -Naphthylamin	$\text{NH}_2$ 	orange-gelb	NICKEL <sup>5)</sup>
$\beta$ -Naphthylamin	$\text{NH}_2$ 	orange-gelb	NICKEL <sup>5)</sup>
o-Nitranilin	$\text{NH}_2$ 	gelb	GRANDMOUGIN <sup>3)</sup>
m-Nitranilin	$\text{NH}_2$ 	orange-gelb	GRANDMOUGIN <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Zusammenstellungen von Ligninreaktionen: E. GRANDMOUGIN, *Ztschr. f. Farbenindustrie*, **5**, 321 (1906); — V. GRAFE, *Z. f. wiss. Mikr.* **22**, 581 (1906); — M. RENKER, *Papierfabrikant, Fest- und Auslandsheft* (1910).









<sup>2)</sup> POGGENDORFFS A. **31**, 65 (1834); Zur Geschichte der Reaktion vgl. H. BURGERSTEIN, *Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien*, **70**, I, 338 (1874).

<sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> Zit. bei WIESNER, *Rohstoffe des Pflanzenreiches II*, 336 (1918).

<sup>5)</sup> NICKEL, *Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen II. Aufl.*, 51 (1890).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Verbindung	Formel	Färbung	Autor
p-Nitranilin	$\text{NH}_2$  $\text{NO}_2$	orange-ziegelrot	BERGÉ <sup>1)</sup>
o-Phenylendiamin	$\text{NH}_2$  $\text{NH}_2$	orangebraun	GRANDMOUGIN <sup>2)</sup>
m-Phenylendiamin	$\text{NH}_2$  $\text{NH}_2$	orangebraun	MOLISCH <sup>3)</sup>
p-Phenylendiamin	$\text{NH}_2$  $\text{NH}_2$	orangebraun	GRANDMOUGIN <sup>2)</sup>
Toluylendiamin	$\text{CH}_3$  $\text{NH}_2$	orange	HEGLER <sup>4)</sup>
Dimethyl-p-phenylendiamin	$\text{NH}_2$  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	rot	WURSTER <sup>5)</sup>
p-Amidodiphenylamin	$\text{NH}_2$  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	bordeauxbraun	GRANDMOUGIN <sup>2)</sup>
Benzidin	$\text{NH}_2$  $\text{NH}_2$	orange-gelb	SCHNEIDER <sup>6)</sup>

Zur Ausführung der Reaktionen kommen gewöhnlich einprozentige wässrige Lösungen der Chloride oder Sulfate der Basen zur Anwendung; meist ist durch Zufügung von Salzsäure oder Schwefelsäure für saure Reaktion Sorge zu tragen. Eine Ausnahme in dieser Hinsicht macht das Dimethyl-p-phenylendiamin, welches am besten als Lösung des neutralen Sulfates zur Anwendung kommt. Wünschenswert für Vergleichszwecke wäre es übrigens, wenn stets in äquimolekularen Lösungen gearbeitet würde; am besten in n/10-Lösungen; auch sollte in allen Fällen der Säurezusatz annähernd gleich bemessen werden. Nicht allzu selten weichen die von verschiedenen Autoren beobachteten Farben im Farbton voneinander ab; dieser Umstand ist wohl meistens auf die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen zurückzuführen. Das vorliegende Material ermöglicht indes auch jetzt schon durch Heranziehung der modernen Farbtheorie, insbesondere der Lehren von der Farbvertiefung und Farberhöhung, verschiedene allgemeine Bemerkungen.

Das Eintreten von Alkyl oder Aryl in den Benzolkern scheint ohne Wirkung zu sein. Es tritt in solchen Fällen die unveränderte Anilinreaktion auf. Der Eintritt stickstoffhaltiger Substituenten in den

<sup>1)</sup> Bl. Soc. Chim. Belg. **20**, 158 (1906). Vgl. auch <sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Verh. der zool. bot. Ges. in Wien **30** (1887).

<sup>4)</sup> Flora **73**, **33** (1890); Bot. C. **38**, 616 (1889).

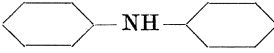
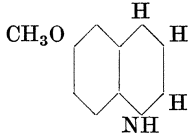

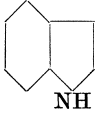
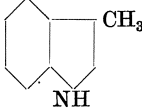
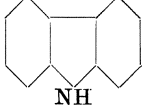
<sup>5)</sup> B. **20**, 808 (1887). <sup>6)</sup> Z. f. wiss. Mikr. **31**, 68 (1914).

Benzolkern bewirkt jedoch eine Farbvertiefung; Nitrogruppe und Aminogruppe sind beide bathochrom, am stärksten dann, wenn sie die p-Stelle zur Aminogruppe des Anilins einnehmen. Im Falle des p-Phenylendiamins tritt eine weitere Farbvertiefung ein, wenn die Wasserstoffe der einen Aminogruppe durch Alkyl und mehr noch durch Aryl ersetzt werden. Man kommt so von Gelb über Orange und Rot zu Bordeauxrot.

Wenn man indes in die Aminogruppe des Anilins eine oder zwei Methylgruppen einführt, oder wenn man die genannte Aminogruppe diazotiert, so bleiben die Färbungen, wie GRANDMOUGIN gefunden hat, aus. Aus diesem Umstande darf jedoch keinesfalls der Schluß gezogen werden, daß nur primäre aromatische Amine zu Farbenreaktionen mit ligninhaltigen Membranen befähigt sind. Es gibt vielmehr auch eine ganze Anzahl sekundärer aromatischer Amine, welche zu diesem Zwecke benutzt werden können. Das diesbezügliche Tatsachenmaterial ist in der Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

Die Ligninreaktionen gebenden sekundären aromatischen Amine.

Verbindung	Formel	Färbung	Autor
Diphenylamin		gelb	ELLRAM <sup>1)</sup>
Thallin		orange	HERLER <sup>2)</sup>
Pyrrol		rot	IHL <sup>3)</sup>
Indol		kirschrot	NIGGL <sup>4)</sup>
Skatol		kirschrot	MATTIROLLO <sup>5)</sup>
Carbazol		kirschrot	MATTIROLLO <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> C. 1896, II, 99.

<sup>2)</sup> Flora 73, 33 (1890).

<sup>3)</sup> Ch. Z. 14, 1571 (1890).






<sup>4)</sup> Flora 64, 545 (1881). <sup>5)</sup> Z.f. wiss. Mikr. II, 354 (1885).

Die Ausführung dieser Reaktionen ist im wesentlichen dieselbe wie bei den primären Aminen. Sowie bei letzteren die farbvertiefende Wirkung gewisser Substituenten festgestellt werden konnte, so kann an dem vorhandenen Materiale, welches die sekundären Amine bieten, eine andere Gesetzmäßigkeit der Farbentheorie hervorgehoben werden. Es ist dies die bathochrome Wirkung einer dichteren Atomgruppierung, wie sie im Pyrrolkern vorliegt. Die Beladung des Pyrrolkerns mit Alkylgruppen oder seine Kondensation mit Benzolkernen verstärkt jedoch diese Wirkung nicht weiter. Auch Naphtocarbazole geben rote Färbung<sup>1)</sup>. In Hinkunft wird man beim Aufsuchen etwaiger neuer Ligninreagenzien aus den vorstehenden Gruppen von den hier gemachten Feststellungen mit Vorteil Gebrauch machen können.

Im einzelnen sei noch folgendes erwähnt. Das neuerdings unter dem Namen Ursoltartrat<sup>2)</sup> empfohlene Ligninreagens ist wohl nur weinsaures p-Phenylendiamin<sup>3)</sup>. Die sekundären Amine, welche in ihrem Molekül die Pyrrolgruppierung enthalten, geben die sogenannte „Fichtenspanreaktion“<sup>4)</sup>; ihre Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot. Es ist das die Umkehrung der betreffenden Ligninreaktionen.

Außer den sekundären und primären aromatischen Aminen ist ferner die große Gruppe der aromatischen Phenole zum Eingehen von Farbenreaktionen mit ligninhaltigen Membranen befähigt. Die nachfolgende Tabelle 3 faßt das diesbezügliche Tatsachenmaterial in gleicher Weise wie in den vorhergehenden Fällen zusammen.

Tabelle 3.  
Die Ligninreaktionen gebenden Phenole und Naphtole.

Verbindung	Formel	Färbung	Autor
Phenol	HO 	grünblau	RUNGE <sup>5)</sup>
o-Kresol	HO  CH <sub>3</sub>	grünblau	GRANDMOUGIN <sup>6)</sup>
m-Kresol	HO  CH <sub>3</sub>	blau	GRANDMOUGIN
p-Kresol	HO  CH <sub>3</sub>	olivgrün	GRANDMOUGIN
o-Nitrophenol	HO  NO <sub>2</sub>	gelblich	GRANDMOUGIN

<sup>1)</sup> Vgl. BEILSTEIN, IV. Ergänzungsband, 3. Aufl. S. 271.

<sup>2)</sup> A. J. EWART, Proc. Roy. Soc. Serie B 88, 284 (1915); C. 1915 II 873.

<sup>3)</sup> Vgl. ULLMANN'S Encyclopädie der techn. Chemie, 11, 497.

<sup>4)</sup> A. V. BAEYER, A. 150, 296 (1866).

<sup>5)</sup> l. c.

<sup>6)</sup> Ztschr. f. Farbenindustrie 5, 321 (1906).

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Verbindung	Formel	Färbung	Autor
m-Nitrophenol		gelblich	GRANDMOUGIN
p-Nitrophenol		gelblich	GRANEMOUGIN
o-Aminophenol		gelb	GRANDMOUGIN
m-Aminophenol		gelb	GRANDMOUGIN
p-Aminophenol		braungelb	GRANEMOUGIN <sup>1)</sup>
Brenzcatechin		grün	WIESNER <sup>2)</sup>
Resorcin		blauviolett	WIESNER
Orein		dunkelrot	LIPPMANN <sup>3)</sup>
Hydrochinon		fleischfarben	GRANDMOUGIN <sup>4)</sup>
Pyrogallol		grün, später violett	WIESNER
Phloroglucin		violettrot	WIESNER
Oxyhydrochinon		schwach grün	<sup>5)</sup>
Thymol		grün	CZAPEK <sup>6)</sup>
Anisol		grünlichgelb	IHL <sup>7)</sup>
Anethol		gelbgrün	IHL
Guajacol		gelbgrün	CZAPEK

<sup>1)</sup> Über Aminophenole vgl. auch PRUTTI, G. 28, II, 168 (1898).

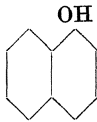
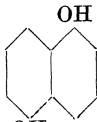
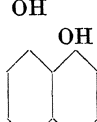
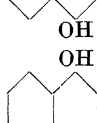

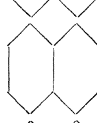

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien. 77, I (1878).

<sup>3)</sup> Cit. bei WIESNER, l. c.      <sup>4)</sup> Ztschr. f. Farbenindustrie 5, 321 (1906).

<sup>5)</sup> Eigene Beobachtung.      <sup>6)</sup> CZAPEK, I 689 (1913).

<sup>7)</sup> IHL, l. c.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Verbindung	Formel	Färbung	Autor
$\alpha$ -Naphthol		blaugrün	IHL
1,5-Dioxynaphthalin		schmutziggrün	1)
1,4-Dioxynaphthalin		fleischfarben	1)
1,2-Dioxynaphthalin		hellgrün	1)
$\beta$ -Naphthol		kaum Färbung	1)
2,3-Dioxynaphthalin		„ „	1)
2,7-Dioxynaphthalin		„ „	1)

Zur Ausführung der Reaktionen werden die Phenole, soweit sie wasserlöslich sind, in Wasser, soweit dies nicht der Fall ist, in Alkohol gelöst. Was die Konzentrationen anlangt, so gilt auch hier das bei den Aminen Gesagte. Indes treten die Phenolreaktionen deutlicher auf, wenn man stärker konzentrierte Lösungen verwendet als bei den Aminen. Das Medium der Reaktion muß sauer sein; es ist meist eine stärkere saure Reaktion notwendig, als bei den Aminreaktionen, wenn schöne Effekte erzielt werden sollen. Die Intensität der Phenolreaktionen scheint durch Belichten günstig beeinflusst zu werden. Auch wird ein Zusatz von Kaliumchlorat empfohlen<sup>2)</sup>. Auch im Falle der Phenolreaktionen weichen die von einzelnen Forschern beobachteten

1) Eigene Beobachtung.

2) TOMMASI, B. 14, 1834 (1881).



Färbungen gelegentlich voneinander ab; mangelnde Einheitlichkeit der Versuchsbedingungen dürfte die Ursache sein.

Die Reaktion des Phenols ist grünlich. Die Färbung wird durch den Einfluß eintretender Alkyle nicht verändert, sofern sich diese in o- oder m-Stellung zur Hydroxylgruppe befinden; dies gilt auch, wenn o- und m-Stellung besetzt sind. Sonst aber ist die Phenolreaktion gegen Einflüsse von Substituenten sehr empfindlich. Insbesondere wirkt Substitution in der p-Stelle ganz allgemein farberhöhend. Durch den Eintritt von Nitro- oder Aminogruppen geht die Färbung in Gelb über; und die Betrachtung anderer Substituenten legt die Vermutung nahe, daß die beiden Substituenten hypsochrom sind. Auch durch den Eintritt von Hydroxylgruppen in das Phenolmolekül wird Farberhöhung bewirkt; diese ist am schwächsten bei eintretendem o-Hydroxyl, am stärksten bei eintretendem p-Hydroxyl. Demzufolge ist die Färbung der Brenzcatechinderivate grün, die der Resorcinderivate violett, die des Hydrochinons fleischfarben. Farberhöhend wirkt auch die Methylierung des Phenolhydroxyls; Phenoläther geben nur schwach gelbliche Färbungen.

Sehr interessant sind auch die Verhältnisse bei Anwendung von Naphtholen. Es scheint, daß nur das  $\alpha$ -Naphthol und seine Derivate Farbenreaktionen geben können, wobei eine weitgehende Analogie zum Verhalten des Phenols zu erkennen ist, wenn der das Hydroxyl tragende Benzolkern des Naphthalins als solcher ins Auge gefaßt und der zweite Kern nur als Seitenkette betrachtet wird.  $\beta$ -Naphthol und seine Derivate scheinen kaum Farbenreaktionen zu geben.

Überblickt man die Reaktionen der primären Amine und der Phenole mit ligninhaltigen Membranen, so scheint es, daß bei den Aminen die Aminogruppe in Aktion trete und daß ihre Wirkung durch Substitution in der p-Stelle gesteigert würde. Bei den Phenolen scheint es dagegen, daß das Molekül der aromatischen Verbindung mit seinem p-Wasserstoffatom wirksam sei, und daß daher ihre Wirksamkeit durch Substitution dieser Stelle sehr herabgesetzt werde. Daß für die Reaktion nicht zwei aktive Wasserstoffatome vonnöten sind, zeigt der Umstand, daß auch die sekundären Amine Farbenreaktionen geben. Die erzeugten Färbungen sind alle im alkalischen Medium unbeständig.

Im übrigen sind mit den vorstehenden Ausführungen noch keineswegs alle Klassen von Verbindungen erschöpft, welche bisher zu Ligninreaktionen herangezogen wurden. In dieser Hinsicht sei zunächst an die Bemerkung über die Wirkung einer dichten Atomgruppierung angeknüpft, welche im Anschluß an die Tabelle der sekundären Amine gemacht wurde. Es sind nämlich auch die anderen fünfgliedrigen Heterocyclen zu Farbenreaktionen in saurem Medium verwendbar. Eine grüne Farbenreaktion des Thiophens<sup>1)</sup> und eine intensiv grüne

<sup>1)</sup> IHL, I. c.

Reaktion des Glucals<sup>1)</sup> sind als Beispiele hierfür anzusehen. Ferner scheinen auch tertiäre Amine Reaktionen geben zu können, wenn nicht die Angabe, daß Lepidin<sup>2)</sup> eine Reaktion gibt, auf einem Irrtum beruht; man möchte letzteres glauben, wenn man bedenkt, daß das Chinolin keine Farbenreaktion zu liefern imstande ist<sup>3)</sup> und selbst Carbo-styryl keine Färbung erzeugt. Weiter muß auf einige Verbindungen hingewiesen werden, welche der Klasse der Ketone angehören und für welche gleichfalls Farbenreaktionen mitgeteilt werden. Im Falle des p-Aminobenzylidenacetophenons<sup>4)</sup> könnte man in der Aminogruppe die letzte Ursache für die Möglichkeit des Eintretens einer Farbenreaktion erblicken, obwohl die beobachtete braunrote Färbung mit einer solchen Deutung nicht recht im Einklang steht. Bei dem Methylheptonen<sup>5)</sup>, welches eine Rotfärbung hervorruft, ist vielleicht eine saure Methylengruppe der Angelpunkt der Reaktion. Der Fall des p-Nitrobenzylidenacetophenons, welches eine intensiv braunrote Färbung hervorruft, läßt vermuten, daß Doppelbindungen in bestimmter Lagerung zu charakteristischen Färbungen Anlaß geben können.

Es sei weiter erwähnt, daß auch Hydrazinsulfat<sup>6)</sup>, sowie Phenylhydrazin<sup>7)</sup> in saurer Lösung ligninhaltige Stoffe orange färben. Auch Diazoniumsalze geben beim Zusammenbringen mit ligninhaltigen Materialien Färbungen.

Es ist bereits betont worden, daß das Eintreten der Farbenreaktionen oftmals an das Vorhandensein von Säure geknüpft sei. Da ist es nun von Interesse, daß Pflanzenteile oft auch durch Säure allein — Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure — gefärbt werden. Man beobachtet grüne<sup>8)</sup> und violette<sup>9)</sup> Färbungen. In solchen Fällen geht man nicht fehl, wenn man das Auftreten der Färbungen allein durch Säure darauf zurückführt, daß in dem untersuchten Material irgendwelche aromatische oder cyclische Körper einfacher Konstitution vorhanden seien, welche durch die Säure mit dem genuinen Lignin kondensiert werden können. Natürlich sind ja in pflanzlichen Stoffen überhaupt häufig einfache aromatische Substanzen anwesend. Phloroglucin<sup>9)</sup> ist nachgewiesen, Koniferylalkohol und Methylfurol<sup>8)</sup> sind angenommen worden. Zum Nachweise aromatischer Bestandteile in unverholzten Membranen empfiehlt RACIBORSKI<sup>10)</sup> zwei Reaktionen. Es ist dies erstens die Nitritreaktion, welche in der aufeinanderfolgenden Behandlung des

<sup>1)</sup> E. FISCHER, B. 47, 196 (1914).

<sup>2)</sup> IHL, l. c.

<sup>3)</sup> GRANDMOUGIN, l. c.

<sup>4)</sup> H. RUPE u. A. PORAI-KOSCHITZ, Z. f. Farbenindustrie, 5, 317 (1906).

<sup>5)</sup> E. u. H. ERDMANN, B. 32, 1213 (1899).

<sup>6)</sup> E. NICKEL, Ch. Z. 17, 1209, 1243 (1893).

<sup>7)</sup> CORELLI, Ch. Z. 25, 684 (1901).

<sup>8)</sup> V. GRAFE, M. 25, 987 (1904).

<sup>9)</sup> LEWAKOWSKY, Justs botan. Jahresberichte 422 (1882).

<sup>10)</sup> M. RACIBORSKI, (1906); cit. bei CZAPEK.

Materials mit einer Lösung von Natriumnitrit, 10%iger Schwefelsäure und 10—20%iger Sodalösung besteht; und zweitens die Diazoreaktion, bei welcher eine frisch bereitete Diazoniumsalzlösung, hergestellt aus p-Nitranilin oder Sulfanilsäure verwendet wird. Die beiden Reaktionen treten indes auch auf, wenn man verholzte Membranen mit ihnen prüft. Fichtenholz, entharzt und entfettet, gibt in beiden Fällen rotorange Färbungen. Es scheint eben, daß aromatische Komplexe in der Lignin-substanz hier ihre Eigenart betätigen. Ähnliches gilt für die Reaktionen, welche mit MILLONS<sup>1)</sup> und mit NESSLERS<sup>1)</sup> Reagens eintreten. Diese Reaktionen sind allerdings nicht ganz eindeutig. Das gleiche kann wohl auch vom Fuchsinbisulfit-Reagens gesagt werden, welches zum Nachweis von Aldehyden dient. Diese geben damit violette Färbungen. Verholzte Membranen färben sich mit dem Reagens nach einigem Stehen blauviolett; die Lösung bleibt hierbei farblos.

Sofern die vorstehenden Reaktionen als chemische Umsetzungen betrachtet werden können, sind sie wohl alle unter dem Gesichtspunkte synthetischer Vorgänge einzureihen. Offenbar handelt es sich ja doch in den meisten Fällen darum, daß die zusammengebrachten Teilnehmer der Reaktion zu einem neuen, größeren Molekülverbände zusammentreten. Für die Farbenreaktionen, die nunmehr zur Besprechung gelangen, gilt indes eher das Gegenteil. Sie gestatten eine gemeinsame Betrachtung unter dem Gesichtspunkte, daß es in ihrem Verlaufe zu einer Oxydation, einem Abbau kommt, deren Wirkung entweder im Substrat oder im Reagens in Erscheinung tritt.

Mit einem Abbau im Substrat ist offenbar die Reaktion verbunden, welche mit Eau de Javelle eintritt<sup>2)</sup>. Werden verholzte Membranen mit diesem behandelt, dann in Bleiessig eingelegt und dann mit Schwefelsäure gewaschen, so tritt Rotfärbung auf. Ferner ist hier die Reaktion von MÄULE<sup>3)</sup> zu besprechen. Bei ihr behandelt man das zu untersuchende pflanzliche Material zunächst mit einer 1%igen Lösung von Kaliumpermanganat, wäscht mit Salzsäure und hernach mit Wasser aus und behandelt schließlich mit Ammoniak. Hierbei tritt Rotfärbung ein, ebenso wie bei der Reaktion mit Eau de Javelle. MÄULES Reaktion fällt indes nicht immer gleich aus; so gibt Coniferenlignin eine braune Färbung<sup>4)</sup>. In den erörterten beiden Fällen kam die Wirkung der eingetretenen Veränderung im Substrat augenfällig zum Ausdruck. Die nunmehr zu besprechenden Reaktionen lassen jedoch eine Veränderung im zugefügten Reagens sinnfällig werden. Solche Reagenzien sind die

<sup>1)</sup> Lit. bei CZAPEK, l. c.

<sup>2)</sup> R. COMBES, Bull. Sci. Pharm. **13**, 293 (1906).

<sup>3)</sup> C. MÄULE, Verhalten verholzter Membranen gegen Permanganat, Stuttgart (1901).

<sup>4)</sup> A. W. SCHORGER, J. Ind. Eng. Chem. **9**, 556 (1917).

Edelmetallsalze. Ferner ist FEHLINGS Lösung zu erwähnen. Viel gerühmt wird gelegentlich die hierher gehörige, von CROSS und BEVAN gefundene Ferricyankaliumprobe<sup>1)</sup>. Sie besteht darin, daß man das zu untersuchende Material mit einer Mischung gleicher Teile von n/10 Eisenchlorid- und n/10 Kaliumferricyanidlösung zusammenbringt. Die oxydablen Anteile der Membran bewirken hierbei die Reduktion des dreiwertigen Eisens zum zweiwertigen, wodurch in der braunen Lösung das dunkelblaue Ferroferricyanid, bekannt als Turnbullsblau, ausgefällt wird. In diesem Zusammenhang ist wohl auch die von GRÜSS<sup>2)</sup> empfohlene Probe mit Vanadylphosphat zu erwähnen. Zur Bereitung des Reagens werden einige Gramm Vanadinsäure mit der zwanzigfachen Menge Wasser erhitzt und unter allmählichem Zusatz von Phosphorsäure in Lösung gebracht. Man kocht Holzspäne mit dem Reagens; sie färben sich in der gelben Flüssigkeit rotbraun, während die Lösung braun wird. Die Reaktion beruht auf einer Reduktion der Vanadinverbindung. Auf eine Reaktion von TSWETT<sup>3)</sup> sowie auf eine Reaktion mit Rutheniumrot<sup>4)</sup> sei nur hingewiesen.

Offenbar gestatten die im vorstehenden besprochenen Oxydationsreaktionen, bei welchen eine Reduktion im zugesetzten Reagens durch Auftreten einer Färbung merkbar wird, eine ganz allgemeine Behandlung und eine ebenso allgemeine Kritik. Es eignen sich nämlich zweifellos alle jene Metallsalze zu den genannten Reaktionen, welche leicht in anders gefärbte niedrigere Oxydationsstufen übergehen. Gerade dadurch wird aber auch deutlich, wie wenig charakteristisch im speziellen Falle die genannten Reagenzien sein müssen; es werden doch wohl alle irgendwie oxydablen Stoffe die gleiche Bewirkung äußern. Diese kann man auch in der Tat mit den allerverschiedensten organischen Substanzen in den genannten Fällen erzielen; und man kann wohl auch an Hand des periodischen Systems der Elemente nicht wenig geeignete Reagenzien namhaft machen.

### 3. Die Erkennung des Lignins unter Zerstörung des Zusammenhanges des pflanzlichen Gewebes.

So sehr sich auch die im vorstehenden besprochenen Reaktionen voneinander unterscheiden, so haben sie doch eines gemeinsam. Das äußere Gefüge der pflanzlichen Membran wird in ihrem Verlaufe nicht zerstört, es bleibt vielmehr ein gewisser Zusammenhang zwischen den Bestandteilen der Zellwand bestehen. Freilich geben die zu Ende des

<sup>1)</sup> Vgl. R. HELLER, Färberztg., **26**, 157 (1913); C. 1915, II, 499. — E. C. CROCKER, J. Ind. Eng. Chem., **13**, 625; C. 1921, IV, 923.

<sup>2)</sup> J. GRÜSS, B. Bot. **38**, 361 (1921).    <sup>3)</sup> C. r. **153**, 503 (1911).

<sup>4)</sup> F. J. G. BELTZER, Moniteur scientifique (5) **1**, II, 633 (1911).

vorigen Abschnittes besprochenen Oxydationsreaktionen bereits Anlaß dazu, daß das Gefüge der pflanzlichen Membran wenn nicht völlig zerstört, so doch wenigstens gelockert wird. Es gibt nun aber auch eine ganze Anzahl von Einwirkungen, durch welche der Zusammenhalt der die Zellwände aufbauenden Stoffe völlig behoben wird, durch welche die Pflanzenmembran als solche zerstört wird. Von den zahlreichen Bewirkungen, welche letzten Endes zu diesem Ergebnis führen, seien im vorliegenden Zusammenhange diejenigen erörtert, welche zur Erkennung des Lignins in seinem natürlichen Vorkommen herangezogen werden können.

Hierbei sind zwei Gruppen von Einwirkungen zu unterscheiden. In dem einen Falle werden sämtliche Bestandteile der Zellwand einzig und allein bis auf das Lignin abgebaut, zerstört, kurz irgendwie weggeschafft, in dem anderen Falle wird jedoch das Werk der Zerstörung an der Ligninkomponente geleistet, und diese als einziger oder hauptsächlichster Bestandteil der Membran mehr oder weniger verändert, in Lösung gebracht, kurz irgendwie weggeschafft. Es kann demnach bei derartigen Einwirkungen entweder das Lignin ungelöst zurückbleiben, während alle die anderen Bausteine pflanzlicher Häute in Lösung übergeführt werden; oder es kann im Gegenteil das Lignin in Lösung gehen, während die anderen Bestandteile der Wand bei dem Vorgange sämtlich oder teilweise ungelöst hinterbleiben.

Wenn man nach dem Vorgange von WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER<sup>1)</sup> eine besonders hochkonzentrierte Salzsäure auf ligninhaltiges Material einwirken läßt, so werden alle Bestandteile des Materials, welche den Charakter von Kohlenhydraten besitzen, schließlich in einfache wasserlösliche Zucker übergeführt, während nur derjenige Anteil des Materials, welcher nicht verzuckert werden kann, ungelöst hinterbleibt. Wenn demnach bei der Behandlung entharzter und entfetteter Zellwände mit hochkonzentrierter Salzsäure ein unlöslicher Rückstand sich ergibt, so muß dieser im allgemeinen aus Lignin bestehen.

Bei einer anderen Bewirkung, welche man zum qualitativen Nachweise des Lignins benutzen kann, wird im Gegensatze zu dem vorigen Verfahren das Lignin in Lösung gebracht, während insbesondere die Cellulose als Rückstand verbleibt. Dieses Verfahren ist insbesondere in der Technik von großer Bedeutung, indem auf seiner Anwendung der Sulfitkochprozeß der Zellstoffabrikation beruht. Zum Zwecke des qualitativen Nachweises von Lignin in der Pflanze habe ich folgendes Verfahren bewährt gefunden.

Entharztes und entfettetes, sowie passend zerkleinertes Material wird in einem Druckfläschchen oder einer Bombe mit der 10 fachen

<sup>1)</sup> l. c.

Menge einer Lösung übergossen, welche etwa 1,5% Kalk und 5% schweflige Säure enthält. Man erhitzt das Gemisch einige Stunden auf 150°, filtriert sodann und dialysiert das Filtrat mehrere Tage gegen fließendes Wasser. Die ausdialysierte Lösung teilt man in zwei gleiche Teile und prüft die eine Hälfte mit fuchsin-schwefliger Säure, die andere Hälfte mit Phloroglucin-Salzsäure. Eine nach etwa 10 Minuten auftretende Rotfärbung beweist, daß sich die für Lignin charakteristischen Ligninsulfosäuren, die im folgenden noch eingehend besprochen werden, gebildet haben.

Zum Nachweis des Lignins können endlich solche Methoden herangezogen werden, die vielleicht passend als indirekte zu bezeichnen sind. Es sind dies Methoden, welche von einer bereits hervorgehobenen Eigentümlichkeit der Cellulose Gebrauch machen. Cellulose läßt sich nämlich bei Gegenwart von Inkrusten nicht in üblicher Weise identifizieren. Wenn man also in einem bestimmten Materiale die Cellulose erst nach bestimmten vorbereitenden Prozessen erkennen kann, so ist in diesen Fällen der Schluß auf die Anwesenheit inkrustierender Substanzen gestattet. Unter den Inkrusten bildet aber das Lignin einen erheblichen Bruchteil; demnach können vielleicht alle Prozesse, welche Inkrusten zerstören, ohne die Cellulose allzusehr in Mitleidenschaft zu ziehen, einem indirekten Ligninnachweis dienen. Es ist mehr als Geschmackssache zu bezeichnen, welche der in Betracht kommenden Methoden man verwenden wird. Bei einer älteren Methode, der von SCHULZE<sup>1)</sup>, besteht die Vorbehandlung zwecks Entfernung der Inkrusten in der Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Kaliumchlorat. Bei einer neueren Methode, der von ERICH SCHMIDT<sup>2)</sup>, wird dagegen zur Entfernung der Inkrusten mit einer Auflösung gasförmigen Chlordioxyds in Essigsäure behandelt. Das letztere Verfahren geht mit dem Materiale gelinder um als das erstere, jedoch ist die Herstellung des notwendigen Reagensgemisches in diesem Falle umständlicher und unangenehmer als bei Anwendung der älteren Vorschrift. Für spezielle pflanzenphysiologische Zwecke mag bald die eine, bald die andere der genannten Methoden sich zur Ergänzung eines Ligninnachweises brauchbar zeigen.

#### 4. Die Erkennung des Lignins durch den Nachweis von Methoxygruppen.

Außer der Fähigkeit des Lignins, verschiedene Farbenreaktionen zu geben, und außer seinem charakteristischen Verhalten bei der Einwirkung hydrolytischer oder oxydativer Agenzien kann man zu seinem Nachweise auch seinen Gehalt an Methoxygruppen verwenden.

<sup>1)</sup> I. c.    <sup>2)</sup> E. SCHMIDT u. F. DUYSSEN, B. 54, 3241 (1921).

Der aus den Bestandteilen der Pflanzen abspaltbare Methylalkohol ist, wie wir gesehen haben, in ihnen auf zweierlei Art gebunden. Entweder liegt er in abspaltbarer Form als Methylester vor oder er befindet sich in der weit festeren Bindung eines Methyläthers. Speziell der Nachweis des in Ätherbindung befindlichen Methylalkohols kann auch zum qualitativen Nachweis des Lignins verwendet werden. Im Zuge eines solchen Nachweises muß natürlich zwischen den beiden Bindungsformen unterschieden werden; auch sei hervorgehoben, daß der Nachweis des abgespaltenen Methylalkohols wohl immer gleichzeitig quantitativ geführt wird.

Zum Nachweis desjenigen Anteiles des Methylalkohols, der als Ester vorliegt, bedient man sich der Methode, die TH. v. FELLEBERG<sup>1)</sup> angegeben hat. Nach dieser Methode wird das zu untersuchende Material mit Kalilauge erwärmt und so etwa vorliegender Ester in das Kaliumsalz der zugrunde liegenden Säure sowie Methylalkohol zerlegt. Der gebildete Methylalkohol wird nunmehr nach der Methode von DENIGÈS<sup>2)</sup> bestimmt; es wird hierbei der Alkohol zunächst mittels Kaliumpermanganat zu Formaldehyd oxydiert und die Menge dieses Aldehyds mittels fuchsinschwefliger Säure auf kolorimetrischem Wege festgestellt.

In dem durch Erwärmen mit Lauge von Methylestern befreiten Materialien kann man nun nach FELLEBERG das noch vorhandene Methoxyl durch Erwärmen mit starker Schwefelsäure verseifen. Besser wird es aber wohl sein, wenn man in einer Probe des Materials die Menge des Methylesters in der angegebenen Weise bestimmt, und in einer anderen Probe die Gesamtmenge des gebundenen Methylalkohols nach der klassischen Methode von ZEISEL<sup>3)</sup> ermittelt. Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Substanz mit siedender Jodwasserstoffsäure von vorgeschriebener Konzentration erhitzt, wodurch sowohl Methylester als auch Methyläther verseift werden und unter Herstellung freier Hydroxylgruppen Jodmethyl entbunden wird. Dieses wird nun in geeigneter Weise quantitativ bestimmt. Nach der Originalmethode geschieht dies durch Adsorption des entweichenden Jodmethyls in einer alkoholischen Silbernitratlösung und schließlicher Wägung des gebildeten Jodsilbers.

Diese vortreffliche Methode versagt übrigens, wenn schwefelhaltige Substanzen analysiert werden sollen. Sie eignet sich also zur Bestimmung des Methoxylgehaltes in den bereits erwähnten Lignosulfosäuren nicht. In diesem Falle bedient man sich dann der Modifikation des

<sup>1)</sup> Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmittel-Untersuchungen und Hygiene 7, 42 (1916); 8, 1 (1917), Bern; C. 1916, I, 530; 1917, II, 1154.

<sup>2)</sup> C. r. 150, 529, 832 (1910); vgl. auch TH. v. FELLEBERG, l. c.

<sup>3)</sup> Vgl. HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organischen Chemie, III, 144, Leipzig 1923.

Verfahrens, welche von KIRPAL und BÜHN<sup>1)</sup> ausgearbeitet wurde. Hierbei wird das entweichende Jodmethyl in Pyridin aufgefangen, die Pyridinlösung zur Trockne gebracht und das allein verbleibende Pyridin-Jodmethylat mit Silbernitratlösung titriert. Diese Modifikation ist auch ganz allgemein brauchbar.

Hat man nun in einer Probe den Gehalt an Estermethoxyl, in einer anderen Probe den Gehalt an Gesamtmethoxyl bestimmt, so ergibt sich der Gehalt an Methoxyl in Ätherbindung aus der Differenz der beiden Werte. Gerade diesen Differenzwert wird man aber nicht nur qualitativ als starken Beweis für die Anwesenheit von Lignin anzusehen haben, sondern man wird auch einen Schluß auf die Menge des Lignins aus ihm ziehen dürfen; die beiden Werte sind einander nämlich annähernd proportional. Hierauf soll noch näher eingegangen werden. An dieser Stelle möge außer der Beschreibung und dem Nachweise der Methoden die Hervorhebung des Umstandes genügen, daß der Nachweis von Methylalkohol in ätherischer Bindung auch als Nachweis für die Anwesenheit von Lignin gelten kann.

### 5. Der Nachweis des genuinen Lignins.

In den Paragraphen 2, 3 und 4 ist eine große Zahl von Reaktionen angeführt, welche von verschiedenen Forschern zur Erkennung des Lignins in seinem natürlichen Vorkommen herangezogen wurden. Wie schon aus dieser großen Anzahl von Reaktionen sich ergibt, ist die einwandfreie Lösung der angegebenen Aufgabe keineswegs ganz einfach. Es haben auch einzelne Forscher die Skepsis so weit getrieben, daß sie die Brauchbarkeit der allermeisten unter den angeführten Reaktionen für die Zwecke der Identifizierung des Lignins überhaupt in Abrede stellen zu sollen glaubten, wobei dann in einzelnen Fällen wohl auch nur die eine oder die andere Reaktion als zuverlässig und zweckmäßig hingestellt wurde. Weiters findet sich in der Literatur auch die Meinung vertreten, daß es sich bei den in den vorangegangenen Paragraphen zusammengestellten Reaktionen überhaupt nicht um Reaktionen des Lignins selber handle, sondern nur um Reaktionen von Begleitstoffen, die meistens, aber vielleicht keineswegs immer, im Gefolge des Lignins in der Natur vorkämen. Diese eigentlichen Verursacher und Träger der Farbenreaktionen sollen dann nach den betreffenden Literaturstellen immer nur in ganz untergeordneter Menge auftreten. Es sei bemerkt, daß es zur Verständigung über diese Auffassungen unter anderem nötig ist, die angeführten Reaktionen zumindest in einzelnen, typischen Fällen quantitativ zu verfolgen. Aus der Menge des im einzelnen Falle verbrauchten zugesetzten Körpers kann

---

<sup>1)</sup> B. 47, 1084 (1914).



dann wohl ein Schluß auf die Menge des Reaktionsgenossen im Substrat gezogen werden. Das in dieser Hinsicht bekannte Tatsachenmaterial wird noch mitgeteilt werden. An dieser Stelle sei jedoch zusammenfassend betont, daß es unter Zuhilfenahme des bisher mitgeteilten Tatsachenmaterials sehr wohl möglich ist, eine brauchbare Anweisung zum Nachweise von Lignin in seinem natürlichen Vorkommen zu geben.

Dieses Lignin, welches irgendwo als Bestandteil pflanzlicher Membranen auftritt, kann nun freilich gewisse Eigentümlichkeiten besitzen, welche es in isoliertem Zustande nicht zu haben braucht. Es kann sich in einem eigentümlichen Molekular- oder Dispersionszustande befinden. Es kann sich in eigentümlichen chemischen Bindungsverhältnissen befinden. Es kann endlich von geringen Beimengungen mehr oder weniger regelmäßig begleitet sein. Diese Umstände können einzeln oder kombiniert das Bild der Reaktionen des Lignins wesentlich beeinflussen. Unter Berücksichtigung dieser Möglichkeiten muß daher die Aufgabe eines Ligninnachweises eingeschränkt werden; es handelt sich hier, wie nochmals betont sei, um den Nachweis des Lignins, wie es in der Natur vorkommt. Dieses in seinem natürlichen Vorkommen befindliche Lignin wird im folgenden als genuines Lignin bezeichnet. Sein Nachweis gestaltet sich wie folgt.

Das zu untersuchende Material ist entweder in fein zerkleinertem Zustande oder in Form von Schnitten zu verwenden. Weiter muß man durch Erwärmen mit einer Mischung von Alkohol und Benzol im Verhältnis 1:1 Harz und Wachs tunlichst entfernen; Harze und Wachse können nämlich sowohl das Eintreten der genannten Reaktionen ungünstig beeinflussen als auch selbst zum Auftreten irreführender Erscheinungen Anlaß geben. So sind z. B. gewisse Reaktionen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure sowie Amylalkohol und Schwefelsäure, die man gelegentlich auf das Lignin zurückführte, durch Anwesenheit harzartiger Stoffe verursacht. Das Material vor Anstellung der Reaktionen zu trocknen, ist wünschenswert, aber nicht unerlässlich.

Mit dem so vorbereiteten Materiale hat man dann die Erkennungsreaktionen vorzunehmen, wobei am besten aus jeder der in den Abschnitten 2 bis 4 angeführten Gruppen ein Reagens herangezogen wird. Nur auf die Gruppe der Adsorptionsreagenzien kann man ohne Schaden gänzlich verzichten. Aus der Gruppe der primären Amine wird man meist mit der Anilin-Salzsäure-Reaktion zum Ziele kommen, die man vielleicht durch nachherigen Zusatz von Alkali, wobei die Färbung wieder vergilbt, ergänzt. Ist man im Besitze von p-Aminodiphenylamin, so kann man statt der Anilinreaktion diese Verbindung in gleicher Weise verwenden. Aus der Gruppe der sekundären Amine bedient man

sich des salzsauren Pyrrols oder eines anderen der in der Tabelle 2 aufgeführten näheren Verwandten dieser Verbindung; unter ihnen ist Carbazol am billigsten. Aus der Gruppe der Phenolreaktionen führt man die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion aus. Diese Reaktion ergänzt man vorteilhaft durch einen Blindversuch, bei welchem man das Material mit Salzsäure allein befeuchtet. Hierbei soll keine Rotfärbung eintreten. Aus der Gruppe der Oxydationsreagenzien kann vielleicht kein Reagens allgemein empfohlen werden. Die Kaliumferricyanidprobe wird verschiedentlich sehr gerühmt; doch kann ich sie nicht für charakteristisch halten.

Nach Anstellung der Anilin-, der Phloroglucin- und etwa noch der Carbazolprobe wird man im allgemeinen sogleich an eine der in den Abschnitten 4 und 5 zusammengestellten weiteren Reaktionen schreiten. Man kann dann mittels einer der dort für die Zerstörung von Inkrusten angegebenen Methoden diese auf indirektem Wege nachweisen. Spezieller für Lignin ist jedoch die dort angegebene Kochprobe zu verwenden; dieselbe ist allerdings etwas umständlich und ihre allgemeine Gültigkeit noch nicht erwiesen. Schließlich wird die Bestimmung der Methoxylzahl unter Berücksichtigung der Ausführungen von Abschnitt 4 den Nachweis des Lignins zu Ende führen und zugleich den ersten Anhaltspunkt für die Menge des vorhandenen Lignins geben.

## II. Die Isolierung des Lignins aus seinem natürlichen Vorkommen.

### 1. Allgemeine Bemerkungen über den Aufschluß von pflanzlichem Material zum Zwecke der Ligningewinnung.

Zum näheren Studium muß das nach den Angaben des ersten Kapitels erkannte genuine Lignin aus seinem natürlichen Vorkommen isoliert werden. Um eine solche Isolierung zu ermöglichen, ist es nötig, den natürlichen Zusammenhang der Membranbestandteile in dem untersuchten Materiale zu zerstören; diese Zerstörung oder Aufhebung der natürlichen Bindungsverhältnisse wird als Aufschluß bezeichnet. Das Ergebnis des Aufschlusses ist also die Zerlegung der ursprünglichen einheitlichen Zellwand in einzelne Bestandteile.

Der Aufschluß kann natürlich auf die Gewinnung jeder einzelnen Membrankomponente gerichtet sein. Hier sollen uns nur jene Aufschlußmethoden beschäftigen, welche auf die Isolierung des genuine Lignins hinzielen.

Die Zahl dieser Aufschlußmethoden ist erheblich. Sie wurden bereits im Abschnitt 4 des vorigen Kapitels gestreift und nach einem bestimmten Gesichtspunkte in zwei Gruppen geteilt. Es sind dort jene Methoden, bei denen das Lignin in Lösung gebracht und dadurch von den

anderen anwesenden Substanzen getrennt wird, von solchen unterschieden, bei denen das Lignin ungelöst verbleibt, während die anderen anwesenden Stoffe aufgelöst werden.

Der Begriff der Löslichkeit ist indes in diesem Zusammenhang durchaus relativ, je nach dem Medium, in welchem sich der Aufschluß abspielt. Berücksichtigt man die Natur des Mediums, in welchem der Aufschluß vor sich gehen soll, so kann man drei Gruppen von Methoden unterscheiden. Der Aufschluß kann entweder unter Anwendung von Säuren oder unter Anwendung von Alkalien bewerkstelligt werden, oder er kann sich in einem neutralen Medium vollziehen. Auch diese Einteilung läßt sich übrigens nicht mit aller Strenge durchführen; doch bietet sie für die Darstellung dieses Kapitels Vorteile.

Das zum Aufschluß bestimmte Material muß in allen Fällen zweckmäßig vorbehandelt sein. Vor allem ist es in möglichst fein zerkleinertem Zustande zu verwenden. Sodann muß es von Harz, Fett und Wachs befreit werden; dies geschieht am besten durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln. Man kann nacheinander mit Äther und Alkohol oder mit Aceton und Alkohol behandeln; am einfachsten und zweckmäßigsten dürfte die erschöpfende Extraktion mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol im Verhältnis 1 : 1 sein.

Von einzelnen Forschern ist die Vorbehandlung in komplizierterer Weise mit verdünnten Säuren oder verdünnten Laugen durchgeführt worden. Als Beispiel aus der älteren Literatur sei die Arbeitsweise von G. LANGE<sup>1)</sup> mitgeteilt. Das Holz wurde in der Kälte je 24 Stunden erst mit destilliertem Wasser, dann mit Salzsäure von 5% behandelt und sodann nacheinander mit Alkohol und Äther extrahiert. Das extrahierte Material wurde weiter 24 Stunden mit Ammoniakwasser und nach dem Auswaschen 36 Stunden mit Natronlauge von der Dichte 1,1 stehengelassen. Letztere Behandlung wurde mehrmals wiederholt. Nach dem Auswaschen der Lauge wurde der Rückstand nochmals mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther behandelt und schließlich getrocknet. Das so vorbereitete Holz unterschied sich von dem rohen Holze durch seine bedeutend hellere Farbe. In Kupferoxydammoniak lösten sich kaum erkennbare Spuren von Cellulose.

Als Beispiel aus der neueren Literatur sei die Angabe von F. KÖNIG<sup>2)</sup> mitgeteilt. Danach wurde das Holzmehl mit Ammoniakwasser von 5% bei 2—3 Atm. im Autoklaven erhitzt, wodurch die Harze gelöst wurden; das Holzmehl wurde sodann mit heißem Wasser ausgewaschen und 6—8 Stunden mit Schwefelsäure von 0,5% behandelt, um Hexosane und Pentosane in lösliche Zucker überzuführen. Wie die Erreichung der Absichten geprüft wurde, ist nicht zu ersehen.

<sup>1)</sup> H. 14, 15 (1890).

<sup>2)</sup> Cell. 2, 95 (1921); vgl. auch J. KÖNIG, Z. Ang. 26, 481 (1913).

Eine Vorbehandlung des Materials mit ganz verdünnten Säuren ist vielleicht unbedenklich; dagegen kann von der Vorbehandlung mit verdünntem Ammoniakwasser und überhaupt alkalischen Mitteln nicht das gleiche gesagt werden<sup>1)</sup>. Am besten begnügt man sich mit mechanischer Zerkleinerung und der angegebenen Extraktion.

Hat man das entsprechend vorbereitete Material nach irgendeiner Methode zum Zwecke der Gewinnung von Lignin aufgeschlossen, so erhebt sich die Frage, ob durch den Aufschluß das angestrebte Ergebnis auch erreicht worden ist. Zur Beantwortung dieser Frage erscheinen nun ganz allgemein 5 bestimmte Feststellungen notwendig.

1. Die erste Feststellung betrifft die Vollständigkeit des Aufschlusses. Bei der Aufarbeitung des aufgeschlossenen Materials kommt es zunächst in allen Fällen zu einer mechanischen Trennung in einen Rückstand und ein Filtrat. Der Aufschluß ist vollständig, wenn sich Lignin ausschließlich in einer der beiden Phasen vorfindet. Von diesem Gesichtspunkte aus wird man im Einzelfalle beim Verbleiben des Lignins als Rückstand, in diesem nach den anderen Membrankomponenten, wie Cellulose und Pentosane suchen, bei Auflösung des Lignins den Rückstand auf Lignin prüfen müssen. Je nach dem Ausfallen dieser Proben wird man den Aufschluß als mehr oder weniger vollständig bezeichnen.

2. Die zweite Feststellung betrifft die Vollständigkeit der Ausbeute. Die Ausbeute ist vollständig, wenn alles im Ausgangsmaterial enthaltene Lignin durch den Aufschluß gewonnen erscheint. Um hierüber eine Feststellung machen zu können, muß man offenbar wissen, wie viel Lignin im Ausgangsmaterial enthalten ist. Zur quantitativen Ermittlung des Ligningehaltes von Pflanzenmaterial gibt es eine Anzahl von Methoden, die im nächsten Kapitel näher beschrieben werden sollen; es handelt sich übrigens bei ihnen vielfach nur um Darstellungsmethoden im analytischen Maßstabe. Ein Aufschluß kann vollständig sein, ohne daß auch für die Ausbeute dasselbe zutrifft; die Vollständigkeit des Aufschlusses kann nämlich durch Abbau oder gar Zerstörung von Lignin erkauft sein, ein Fall, der bei mehreren Methoden zutrifft. Solche Methoden versprechen daher zwar vollständigen Aufschluß, liefern jedoch keine vollständige Ausbeute.

3. Die dritte Feststellung betrifft die Reinheit des gewonnenen Präparates. Die Erzielung eines reinen Präparates ist zunächst an die Vollständigkeit des Aufschlusses geknüpft. Wenn das Präparat Reste der anderen Membranbestandteile, deren Zersetzungs- oder Umwandlungsprodukte enthält, so kann es nicht als rein bezeichnet werden. Die Vollständigkeit des Aufschlusses ist jedoch nur eine der Bedingungen

---

<sup>1)</sup> Vgl. P. KLASON, HÖNIG-Festschrift S. 18 (1923). – Auch eigene Beobachtungen.

für die Reinheit der Ausbeute. Eine zweite Bedingung ist die, daß die angewandten Aufschlußmittel das genuine Lignin nicht in seinem Gefüge irgendwie verändern oder angreifen. Ein Angriff auf die etwaige Bindung des Lignins ist in diesem Zusammenhang ausgenommen. Um die Frage nach der so umschriebenen Reinheit der Ausbeute beantworten zu können, muß man demnach im gewonnenen Präparate auf Cellulose, Pentosan, Zucker, Furol prüfen; man muß weiter im Nicht ligninanteil des Aufschlusses auf Ligninspaltstücke, methoxyhaltige Bestandteile und auch auf Methylalkohol selbst achten; man findet dann, daß die meisten Aufschlußverfahren mit größerer oder geringerer Entmethylierung verbunden sind.

Die drei Fragen nach der Vollständigkeit des Aufschlusses, nach der Vollständigkeit der Ausbeute und nach der Reinheit der Ausbeute sind mit Hilfe der kurz charakterisierten Methoden mindestens prinzipiell allgemein zu beantworten. Weit ungünstiger liegen jedoch die Verhältnisse für die vierte und fünfte der Feststellungen, welche zur Beurteilung des Effektes einer Aufschlußmethode notwendig sind.

4. Die vierte Feststellung betrifft die Einheitlichkeit des gewonnenen Präparates. Die Vorfrage, ob das genuine Lignin einheitlich sei, und ob man demnach überhaupt ein einheitliches Präparat darstellen könne, braucht uns hier nicht zu beschäftigen, wo es sich, wie ausdrücklich hervorgehoben sei, nur darum handelt, den Effekt der Darstellungsmethoden experimentell festzustellen. In dem Punkte der Einheitlichkeit eine Feststellung zu treffen, ist nun deshalb so schwierig, weil die Präparate stets als amorphe Produkte verbleiben, welche keine Charakteristik durch Schmelzpunkt oder sonst eine scharfe physikalische Konstante zulassen. Man hilft sich daher derzeit in diesem Punkte so, daß man wenn möglich das Präparat fraktioniert fällt und die einzelnen Fraktionen analytisch miteinander vergleicht.

5. Die fünfte Feststellung betrifft die Übereinstimmung zwischen dem durch den Aufschluß gewonnenen Ligninpräparat und dem genuine Lignin. Hier ist zunächst zu bemerken, daß es eine größere Zahl von Ligninpräparaten gibt, die untereinander sehr deutlich verschieden sind. Die Übereinstimmung zwischen Ligninpräparat des Aufschlusses und genuinem Lignin kann daher zumindest nicht für alle beschriebenen Präparate gelten. Jedoch können die Abweichungen zwischen dem gewonnenen Präparat und dem genuine Lignin natürlich größer oder geringer sein. Wenn beispielsweise das Lignin mit irgendeinem Membranbestandteile chemisch verknüpft ist, so ist ein Aufschluß ja an das Lösen dieser chemischen Bindung geknüpft und damit schon die erste, wenn auch geringe Veränderung im chemischen Sinne gegeben. Allein es wäre chemische Haarspalterei, wenn man eine solche Veränderung anders als rein beschreibend erwähnen würde. Im allge-

meinen zeigt die Durchsicht der Literatur, daß der einzelne Forscher aus begreiflichen psychologischen Gründen geneigt ist, von dem Präparate, mit dem er sich vornehmlich beschäftigt, gerade im Punkte der Übereinstimmung mit dem genuinen Lignin Günstiges anzunehmen. Und doch gilt zweifellos gerade für die fünfte Feststellung, daß sie unter allen am schwersten vorzunehmen ist. Allgemein brauchbare Methoden anzugeben ist derzeit überhaupt nicht möglich. Vielmehr ist man in dieser Beziehung auf ein System von Vergleichen und mehr oder minder unsicheren Schlußfolgerungen angewiesen, welche eine allgemeine Darstellung nicht gestatten.

Bei der nunmehr folgenden Beschreibung der einzelnen Isolierungsmethoden des genuinen Lignins werden die jeweils erzielten Präparate im Hinblick auf die eben besprochenen fünf Feststellungen kurz charakterisiert.

## 2. Die Gewinnung von Ligninpräparaten durch sauren Aufschluß.

### a) Der Aufschluß mit Mineralsäuren.

Die am Aufbau der Zellwand beteiligten Polysaccharide werden durch Mineralsäuren in einfache wasserlösliche Zucker gespalten. Hierauf beruht die Möglichkeit des Aufschlusses mit Mineralsäuren. Diese Arbeitsweise hat eine alte chemische Tradition; schon 1819 hat BRACONNOT<sup>1)</sup> Baumwolle mit Schwefelsäure hydrolysiert.

Unter geeigneten Umständen werden sämtliche Polysaccharide durch Mineralsäuren hydrolytisch gespalten und aufgelöst. Allein jede Hydrolyse ist von einer Reversion begleitet, die sich umso stärker bemerkbar macht, je höher die Konzentration des hydrolytisch gespaltenen Kohlenhydrates ist<sup>2)</sup>. Das Lignin selbst ist gegen starke Säuren nicht ganz unempfindlich. Es wird durch sie im geringen Maße zerstört, zum Teil entmethyliert, vielleicht auch verharzt. Demnach ist beim Aufschluß mit Mineralsäuren zunächst wohl dieser vollständig, die Ausbeute kann jedoch nicht ganz vollständig sein. Was die Reinheit der Ausbeute betrifft, so wird diese beim sauren Aufschluß durch mehrere Möglichkeiten gefährdet. Die Polysaccharide werden durch konzentrierte Säuren in größerem oder geringerem Maße humifiziert. Die Produkte der Hydrolyse, der Reversion und der Humifikation können in Gegenwart der starken Säure miteinander und mit dem anwesenden Lignin Kondensationen eingehen. Besonders groß ist diese Gefahr, wenn bei der Hydrolyse Furool oder ein Furolderivat sich bilden, was wohl stets der Fall ist. Es kommt dann zu den in Abschnitt 2 des vorigen Kapitels gestreiften Kondensationen. Überhaupt befindet sich beim Aufschluß mit Mineralsäuren die flüssige Phase nach relativ kurzer

<sup>1)</sup> A. ch. 12, 172 (1819).

<sup>2)</sup> A. WOHL, B. 23, 2104 (1890).

Zeit in steter, schon äußerlich sichtbarer Veränderung; sie wird erst grün, dann braun, scheidet beim Stehen braune Flocken ab und gestattet auch in der Kälte den Nachweis verschiedener Abbauprodukte der Zucker<sup>1)</sup>.

Im gleichen Sinne wie die Konzentration der Säure wirkt auch die Dauer ihrer Einwirkung. Setzt man andererseits Einwirkungsdauer und Konzentration der Säure herab, so vermindern sich zwar die Gefahren der oben angegebenen sekundären Reaktionen, allein es bleibt dann auch der Aufschluß mehr oder minder unvollständig. Es scheint, daß Säurekonzentration und Reaktionsdauer dem Grade der Hydrolyse, der Reversion und Humifizierung der Polysaccharide, der Zerstörung und Veränderung des Lignins sowie der Möglichkeit sekundärer Kondensationsreaktionen proportional sind. In quantitativer Hinsicht kompensieren einander wohl gerade deshalb alle diese Effekte im großen ganzen, so daß beim quantitativen Vergleiche die verschiedensten Methoden des sauren Aufschlusses gewichtsmäßig annähernd gleiche Ausbeuten liefern. In qualitativer Beziehung bestehen jedoch Unterschiede zwischen den Präparaten; auf sie wird noch zurückgekommen.

Die Reinheit beeinträchtigende Beimengungen sind in allen Ligninpräparaten des sauren Aufschlusses nachgewiesen worden. Die Einheitlichkeit der mittels Mineralsäuren hergestellten Präparate scheint bisher noch nicht experimentell geprüft worden zu sein. Auf die Frage ihrer näheren oder entfernteren Verwandtschaft mit dem genuinen Lignin wird im Abschnitt 3 des dritten Kapitels eingegangen werden. Hier sei noch hervorgehoben, daß diese Ligninpräparate sich äußerlich nur in der Farbe von dem Holze unterscheiden, aus dem sie hergestellt wurden; sie zeigen aber völlig die Struktur des Holzes.

Im einzelnen kann man mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure arbeiten, wobei insbesondere für die letztere Säure in der Literatur zahlreiche Arbeitsvorschriften zu finden sind.

Die Herstellung des Schwefelsäurelignins<sup>2)</sup> kann folgendermaßen durchgeführt werden. Das Material wird pro Gewichtsteil mit 10 Volumteilen Schwefelsäure von 70—72<sup>0</sup>/<sub>0</sub> übergossen. Die Masse bleibt unter häufigem Umrühren so lange stehen, bis alle Cellulose aufgelöst ist. Zur Erkennung dieses Punktes gießt man eine Probe der schwefelsauren Lösung in Wasser; unlösliche Teile dürfen sich nicht mehr abscheiden. Man kann auch eine Probe der Masse unter dem Mikroskop mit Jod

<sup>1)</sup> Privatmitteilung von Prof. HÖNIG.

<sup>2)</sup> Zur Methodik: E. FLECHSIG, H. 7, 523 (1883). — H. OST u. L. WILKENING, Ch. Z. 34, 461 (1910). — Anwendung auf Holz: P. KLASON, Hauptversammlungsbericht der Zellstoff- u. Papierchemiker, S. 52, Berlin 1908. J. KÖNIG und E. RUMP, Z. N. G. 28, 184 (1914).

und Schwefelsäure prüfen; der Aufschluß ist beendet, wenn keine Blaufärbung mehr eintritt. Jetzt gießt man das ganze Reaktionsgemisch in kaltes Wasser, dessen Menge das Zehnfache des angewendeten Säurevolumens beträgt, rührt gut durch und filtriert durch ein Baumwollfilter. Man wäscht mit heißem Wasser zunächst so lange, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist, und dann weiter, bis mit FEHLINGS Lösung keine Reduktion mehr eintritt und Anilinacetat kein Furfurol mehr anzeigt. Schließlich prüft man das aus gewaschene Präparat auf Cellulose, indem man mit einer kleinen Probe den ganzen Prozeß in der beschriebenen Weise wiederholt. Zeigt sich hierbei schließlich im Waschwasser Reduktionsvermögen oder Furfurol, so muß mit dem ganzen Präparat der Vorgang wiederholt werden.

Bei dem Verfahren sind besonders die Filtrationen sehr unangenehm; wenn man die ganze Masse nach dem Verdünnen mit Wasser einige Stunden kocht, so läßt sie sich leichter filtrieren. Das Kochen birgt jedoch Gefahren für das Präparat in sich; besonders für dessen unveränderten Methoxylgehalt. Die Präparate des Schwefelsäureaufschlusses enthalten stets etwas Pentosan, etwas Asche und, was wohl am unangenehmsten ist, trotz guten Auswaschens bis zu 7,5% Schwefelsäure<sup>1)</sup>. Daß diese Schwefelsäure in Form von Sulfonsäuregruppen anwesend sein soll, erscheint nicht sehr wahrscheinlich. Die Schwefelsäurelignine sehen meist recht dunkel aus; daran trägt vielleicht der Schwefelsäuregehalt die Hauptschuld.

Die Verwendung von Salzsäure zur Herstellung von Lignin geht in der neueren Literatur auf eine Untersuchung von RICHARD WILLSTÄTTER und L. ZECHMEISTER, die im Jahre 1913 erschien, zurück<sup>2)</sup>. Schon BÉCHAMP<sup>3)</sup> hatte versucht, Baumwollcellulose mit Salzsäure in der Kälte quantitativ zu verzuckern. WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER erreichten diesen Effekt durch Anwendung von überkonzentrierter Salzsäure. Zur Herstellung derselben wird die konzentrierte Salzsäure des Handels durch Einleiten von Salzsäuregas am besten unter Kühlung auf ein spezifisches Gewicht von 1,21 gebracht. Diese Salzsäure löst Cellulose schnell und vollständig auf. Benutzt man sie zum Aufschlusse von ligninhaltigen Zellwänden, so bleibt hierbei in der Hauptsache das Lignin ungelöst zurück. In einer neueren Arbeit von WILLSTÄTTER und KALB<sup>4)</sup> ist folgende Arbeitsvorschrift gegeben.

200 g Fichtenholzsägemehl werden mit 4 l Salzsäure von der Dichte 1,21 bei Zimmertemperatur 4 Stunden behandelt, dann allmählich mit 1300 g Eis versetzt, nach 18 Stunden mit 1300 g Wasser verdünnt und

<sup>1)</sup> J. KÖNIG u. E. RUMP, l. c. S. 187.    <sup>2)</sup> B. 46, 2403 (1913).

<sup>3)</sup> A. ch. (3) 48, 458, 1856; C. r. 42, 1210 (1856); 51, 255 (1860).

<sup>4)</sup> B. 55, 2460 (1922).



über Baumwollstoff abgesaugt. Das Produkt wird zuerst mit verdünnter Salzsäure 1 : 1, dann reichlich mit Wasser gewaschen, mit 8 l Wasser unter Neutralisation der Flüssigkeit mit Soda wiederholt aufgeköcht, bis kein Chlor mehr nachzuweisen ist. Man erhält so ein hellbraunes Ligninpräparat, welches noch etwas Chlor und 1,3% Asche enthält.

Die Methode WILLSTÄTTERS lud zum Ausbau ein, eine Aufgabe, die zahlreichen Chemikern zu tun gab. Die Änderungen, welche an dem Arbeitsgange nach WILLSTÄTTER vorgeschlagen wurden, beziehen sich auf die Vorbehandlung des Materials, die Bereitung und die Konzentration der Säure, die Dauer, Temperatur und die anderen Umstände der Einwirkung, die Art der Isolierung und des Auswaschens des Lignins, endlich auf die Nachbehandlung des Präparates bzw. die Zahl der vorgeschriebenen Aufschlüsse.

Von bestechender Einfachheit ist die Vorschrift von HÄGGLUND<sup>1)</sup>. 100 g Holzmehl werden mit 2,5 l reiner Salzsäure von der Dichte 1,225 bis 1,230 bei 0° in einer Flasche mit gut schließendem Glasstöpsel 15 Minuten kräftig geschüttelt. Es zeigte sich, daß das Absaugen über Asbest oder Glaswolle mehrere Stunden in Anspruch nahm. Als jedoch als Filtermasse reiner Quarzsand benutzt wurde, dauerte die Operation höchstens 10 Minuten. Das Lignin wurde zunächst mit konzentrierter Salzsäure, dann mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, hierauf vom Quarzsand abgeschlämmt, mit Alkohol und Äther gewaschen und schließlich bei 50° getrocknet. Leider gelingt es nach eigenen Erfahrungen nicht immer, die Filtration so schnell zu beenden, wie dies der Vorschrift entspricht. Wenn das Präparat mit der starken Säure weit länger als 15 Minuten in Berührung bleibt, ergeben sich angesichts der besonders konzentrierten Säure Übelstände, welche die Vorteile gegenüber der Vorschrift von WILLSTÄTTER und KALB wieder illusorisch machen.

Das WILLSTÄTTER-Lignin ist meist durch etwas Cellulose verunreinigt und enthält auch noch einen anderen Polysaccharidanteil in schwer entfernbare Form. Zur Behebung dieser Übelstände schlägt PALOHEIMO<sup>2)</sup> vor, den Aufschluß zu wiederholen, oder das Material vor dem Aufschluß mit verdünnter Lauge zu behandeln. Es werden so gewichtsmäßig geringere Ausbeuten erhalten als bei den anderen Ausführungsformen der Methode von WILLSTÄTTER.

Am Aufschluß nach WILLSTÄTTER hat auch KÜRSCHNER<sup>3)</sup> Modifikationen angebracht. Nach einem Aufschluß von 15 Minuten wird zunächst mittels eines umständlichen Dekantierverfahrens ausgewaschen. Mehrere Präparate werden dann vereinigt und einem zweiten

<sup>1)</sup> HÖNIG-Festschrift, S. 27.    <sup>2)</sup> Bio. Z. 165, 463 (1925).

<sup>3)</sup> Zur Chemie der Ligninkörper, S. 38, Stuttgart (1925).

Aufschluß unterworfen. Bei dieser Arbeitsweise ist der Aufschluß weniger vollständig als bei anderen Verfahren; das Präparat enthält mehr als doppelt so viel Pentosane als andere und hat einen auffallend tiefen Kohlenstoffgehalt. Die Farbe des Präparates wird als lichtgelb mit rötlichem Stich bezeichnet. Hierin wird ein besonderer Vorzug des Verfahrens erblickt. KÜRSCHNER nennt das in der geschilderten Weise hergestellte WILLSTÄTTER-Lignin Lignin KÜRSCHNER.

Weit stärker als die ebengenannten und einige andere Verfahren<sup>1)</sup> weicht vom Verfahren WILLSTÄTTERS eine Aufschlußweise ab, die zuerst von H. KRULL<sup>2)</sup> angegeben wurde. Sie ist unabhängig von WILLSTÄTTER nach Gedanken von A. WOHL<sup>3)</sup> ausgearbeitet worden; schon im Jahre 1880 hat übrigens DANGEVILLÉ in einem deutschen Reichspatent<sup>4)</sup> in nahezu gleicher Weise gearbeitet. Nach dem Verfahren von KRULL wird das zum Aufschluß bestimmte Material mit Wasser angefeuchtet und sodann durch Einleiten von Salzsäuregas die Hydrolyse ins Werk gesetzt. Die Operation vollzieht sich in einem Claisenkolben. Nach 20—24 Stunden wird die Salzsäure im Vakuum von 14—19 mm bis auf einen kleinen Rest abgesaugt, wobei man die Temperatur allmählich bis auf 70° steigert. Die verbleibende trockene Masse wird mit Wasser verdünnt, 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht und sodann abfiltriert und ausgewaschen. Es resultieren helle Präparate, die sich nicht sehr von anderen Salzsäure-Ligninen unterscheiden.

Ein weiteres Verfahren stammt von KÖNIG und RUMP<sup>5)</sup>. Bei diesem Verfahren wird mit sehr verdünnter Säure gearbeitet, jedoch die Hydrolyse der Polysaccharide durch Erhöhung von Druck und Temperatur befördert. Das aufzuschließende Material wird mit der 100 fachen Menge Salzsäure von 1% 6—7 Stunden lang unter einem Druck von 6 Atm. erhitzt. Aufarbeitung und gewichtsmäßiges Resultat sind ganz ähnlich wie bei den anderen beschriebenen Methoden. Stärker verändert erscheint jedoch der Methoxylgehalt, was auf die Abspaltung von Methylalkohol aus dem Lignin während des Aufschlusses zurückgeführt werden konnte.

Außer den begriffsmäßig bereits angegebenen Modifikationsmöglichkeiten des Salzsäureaufschlusses gibt es noch die Möglichkeit, das Lösungsmittel, in welchem die Salzsäure angewendet wird, zu variieren. Man kann in Salzlösung, in Säurelösung, im organischen Lösungsmittel arbeiten. Das D.R.P. 300618 benutzt zur Hydrolyse ein Ge-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. E. HÄGGLUND, Arkiv f. Kemi 7, Nr. 8 (1918); HEUSER und WENZEL, Papierfabr. 19, 24 (1921).

<sup>2)</sup> Dissertation, S. 19, Danzig (1916).

<sup>3)</sup> Siehe A. WOHL u. H. KRULL, Cell. 2, 1 (1921).

<sup>4)</sup> D. R. P. 11 863. <sup>5)</sup> l. c., S. 188.

misch von Salzsäure und Schwefelsäure. Nach verschiedenen anderen Patenten kann der Aufschluß auch mittels Essigsäure, Ameisensäure oder Mischungen beider in Gegenwart geringerer Mengen starker Mineralsäuren vorgenommen werden<sup>1)</sup>.

Endlich müssen hier Arbeiten erwähnt werden, die von J. GRÜSS<sup>2)</sup> ausgeführt worden sind. Schon 1911 hat KLASON Lignin gewonnen, indem er Holz mit alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure behandelte; die Ausbeute war schlecht, allein die Elementarzusammensetzung wies tatsächlich auf Lignin hin. GRÜSS schließt nun verschiedene, fein zerkleinerte Hölzer so auf, daß er mit Salzsäure durchfeuchtet und hernach nach Zugabe von absolutem Alkohol längere Zeit kocht. Das gesuchte Produkt findet sich dann im alkoholischen Filtrate, aus dem es nach vorherigen Einengen durch Zusatz von Wasser fraktioniert gefällt wird, bis ein rein weißer Niederschlag ausfällt. Die Ausbeuten sind schlecht, die Arbeitsvorschriften geben im einzelnen zu manchen Fragen und Bedenken Anlaß. Da jedoch ein kristallinisches Produkt vom definierten Schmelzpunkt 160° erhalten wird, wäre Nachprüfung oder Ausarbeitung sehr wünschenswert.

Kürzlich haben nun, angeregt durch die Angaben von GRÜSS, A. FRIEDRICH und J. DWALD<sup>3)</sup> im wesentlichen nach dem Arbeitsgange von GRÜSS ein Ligninpräparat gewonnen, welches sich durch seine leichtere Löslichkeit, seine helle Farbe sowie seinen hohen Methoxylgehalt von anderen tiefbraunen, unlöslichen Ligninen unterscheidet. Kristallinisch ist das Produkt nicht; es wurde aus Fichtenholz in der verhältnismäßig geringen Ausbeute von 9—11% des wasserfreien Holzes gewonnen. Die Autoren bezeichnen es als „Primärlignin“. Zur Darstellung des Präparates wird Fichtensägemehl zunächst mit Alkohol-Benzol entharzt und hernach durch eine viermalige Behandlung mit der 50fachen Menge Natronlauge von 5% — die Behandlung dauerte jedesmal 36 Stunden — vom Gummi befreit. Das gewaschene und getrocknete Holz wird mit der gleichen Gewichtsmenge einer Salzsäure, hergestellt durch Mischen einer Säure von der Dichte 1,17 mit dem gleichen Volumen Wasser, verrieben und 48 Stunden stehen gelassen. Hernach wird mit der 10fachen Menge 96%igen Alkohols 8—10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die alkoholische Lösung wird filtriert, auf  $\frac{1}{3}$  eingeengt und mit der 10fachen Menge Wasser versetzt. Hierbei fällt das „Primärlignin“ als hellbrauner, amorpher Niederschlag aus.

<sup>1)</sup> D.R.P. 305551 Kl. 120, 1916; C. 1919 II 72; Ö.P.A. 3069/18, Kl. 12e.

<sup>2)</sup> B. Bot. 41, 48 (1923); vergl. auch B. Bot. 38, 361 (1921).

<sup>3)</sup> M. 46, 31 (1925).

## b) Der Aufschluß mit schwefliger Säure.

Schweflige Säure kann sowohl in freier Form als auch in Form von Bisulfiten zum Aufschluß verwendet werden. Insbesondere hat die Methode, Holz mit Calciumbisulfitlösung aufzuschließen, größte industrielle Bedeutung. Diese Aufschlußmethode weicht in markanten Zügen völlig von den anderen Methoden des sauren Aufschlusses ab.

Die Zellstofffabriken, die nach dem Sulfitkochprozeß arbeiten, bedienen sich zum Aufschluß der sogenannten „Lauge“; diese enthält etwa 2,5% Calciumbisulfit und 1,3—1,8% freie schweflige Säure. Man verwendet rund viermal soviel Lauge, als das Gewicht des trockenen Holzes beträgt. Der Aufschluß wird durch Erhitzen unter Druck vorgenommen; je nach dem Verfahren schwankt die Einwirkungsdauer zwischen 12 und 40 Stunden, die Temperatur zwischen 125 und 140°. Genaueres hierüber bringt Kapitel 12.

Die Eigentümlichkeit der bei dem Sulfitkochprozeß notwendigen Apparatur und Arbeitsweise, sowie die bequeme und reichliche Zugänglichkeit der aus den Fabriken abfließenden „Sulfitablauge“ haben es bewirkt, daß die meisten Forscher darauf verzichten, den Aufschluß im Laboratorium selber vorzunehmen; vielmehr bedient man sich der Ablauge der Fabriken, um Ligninpräparate darzustellen. Die Bedingungen des Sulfitkochprozesses scheinen etwa mit denen des Salzsäureaufschlusses nach KÖNIG und RUMP vergleichbar zu sein. Hier wie dort wird mehrere Stunden unter Druck mit verdünnten Säuren gearbeitet. Und doch sind die Ergebnisse voneinander völlig verschieden. Im Falle des Aufschlusses mit der Mineralsäure kommt es zum völligen Abbau der überwiegenden Menge des Aufschlußgutes, einem Abbau, welcher insbesondere die gesamte Cellulose ergreift. Dagegen bleibt bei der Einwirkung der schwefligen Säure die Cellulose zum größten Teil unangegriffen. Unter den Bedingungen des Sulfitkochprozesses erfährt also der Zellstoff im Vergleich mit den Bedingungen des mineral-sauren Aufschlusses eine überaus milde Behandlung. Ob Gleiches auch für die Ligninkomponente gilt, erscheint zunächst sehr fraglich, da ja diese beim Kochprozeß in Lösung geht. Allein diese Auflösung der Ligninkomponente in der Kochlauge kann nicht mit der „Auflösung“ in des Wortes doppelter Bedeutung verglichen werden, welcher die Polysaccharide beim sauren Aufschluß unterliegen. Vielmehr liegt beim Bisulfitverfahren eher ein synthetischer Prozeß vor. Denn in der Ablauge findet sich das Lignin nicht etwa in Form weitgehend abgebauter einfacher Körper, sondern in Form einer hochmolekularen amorphen Substanz vom Charakter einer Sulfonsäure. Die schweflige Säure wird bei dem Aufschluß größtenteils dazu verbraucht, um in organische Bindung eingehend lösliche Substanzen zu bilden; deren Kalksalze sind

in der Ablauge enthalten. Im Rückstand bleibt nur spurenweise Lignin zurück; der Sulfitzellstoff ist fast reine Cellulose. Der Aufschluß ist demnach recht vollständig, und auch die Ausbeute wäre es, wenn es gelänge, aus der Lösung die in ihr enthaltenen Ligninstoffe quantitativ und auf einfache Weise zu isolieren.

Neben dem Lignin werden auch die anderen Polysaccharide, welche außer der Cellulose am Aufbau der Zellwände beteiligt sind, in Lösung gebracht. Auch sie werden nur in geringem Grade zu einfachen Zuckern hydrolysiert. Demnach sind die Bedingungen des Kochprozesses für alle Komponenten der Zellwände als milde zu bezeichnen. Die Hauptmenge dieser Polysaccharide ist in der Ablauge ebenso wie das Lignin in Form amorpher, hochmolekularer Stoffe enthalten, welche möglicherweise gleichfalls Verbindungen mit der schwefligen Säure darstellen. Aus diesen Umständen ergeben sich die Schwierigkeiten für die Isolierung des Lignins. Die Ablauge enthält übrigens auch Methylalkohol, und zwar läßt sich berechnen, daß auf die Tonne Zellstoff etwa 10 kg Methylalkohol gebildet werden<sup>1)</sup>. Dies bedeutet, daß aus dem genuinen Lignin zumindest 2%  $\text{OCH}_0$  durch den Sulfitkochprozeß abgespalten werden.

Die Isolierung des Lignins aus der Lauge ist bisher nach 3 Methoden bewirkt worden, nach der Fällungsmethode, nach der Aussalzmethode und nach der Dialysiermethode. Die Ausbeute konnte in keinem der bekanntgewordenen Fälle befriedigen.

Bei der Fällungsmethode können die schwefelhaltigen sauren Verbindungen des Lignins durch Zusatz starker Mineralsäuren ausgefällt werden. Da die Ligninsulfonsäuren wasserlöslich sind, sind die Ausbeuten schlecht; dieser Umstand macht auch das Auswaschen schwierig und verlustreich. Über letztere Schwierigkeit kann man sich durch Heranziehung organischer Lösungsmittel oder durch Bereitung geeigneter Salze hinweghelfen. Als ein Beispiel aus der Literatur sei das Verfahren von HÖNIG und SPITZER<sup>2)</sup> beschrieben. Sulfitlauge wird im Vakuum auf ein Drittel ihres Volums eingeengt, zunächst durch Fällung mit der nach dem Ergebnis einer Kalkbestimmung ermittelten Menge Schwefelsäure vom Kalke befreit und nach dem Absitzen und Abfiltrieren des Gipses mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure 1 : 1 versetzt. Die gewonnenen „Rohsäuren“ werden abgesaugt, kurz getrocknet, in Wasser aufgerührt und mit Bariumcarbonat versetzt. Die resultierende trübe Lösung muß durch Fällen mit dem gleichen Volum Alkohol geklärt werden. Dann erst kann man filtrieren. Das blanke Filtrat wird auf ein Zehntel des Volums der angewendeten Ablauge

<sup>1)</sup> BERGSTRÖM und FAGERLIND; zit. bei SCHWALBE, Chemie der Cellulose, S. 415 (1911).

<sup>2)</sup> M. 39, 443 (1917).

eingengt und sodann mit dem vierfachen Volumen Alkohol ausgefällt. Man erhält das Lignin in Form von Bariumsalzen der Ligninsulfonsäuren und in einer Ausbeute, die etwa 10—15% von dem in der Ablauge enthaltenen Lignin darstellt.

HÖNIG und SPITZER haben die Einheitlichkeit ihres Materials durch fraktionierte Fällung und Analyse der einzelnen Fraktionen geprüft. Hierbei ergaben sich Unterschiede zwischen den einzelnen Fraktionen, so daß von Ligninsulfonsäuren gesprochen werden muß.

Außer durch Ausfällen der Ligninsulfonsäuren mit Hilfe von Mineralsäuren kann man eine Isolierung auch durch Abscheidung unlöslicher Derivate erzielen. Die Anwendung von Naphthylaminsalzen zu diesem Zwecke verdankt man KLASON<sup>1)</sup>. Man erhält indes bei Anwendung des Chlorhydrates von  $\beta$ -Naphthylamin keine völlige Ausfällung der Ligninsubstanzen. KLASON unterscheidet daher 2 Formen der Ligninsulfonsäuren. Beispielsweise wird aus 3 l frischer Sulfitablage mit 60 g  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydrat die von KLASON  $\alpha$ -Ligninsulfonsäure genannte Substanz ausgefällt und entfernt, das Filtrat bei ca. 30° unter Zusatz von Kreide konzentriert, die Schwefelsäure mit Chlorbarium entfernt und die Lösung mit Methylalkohol versetzt. Nunmehr fällt das Calciumsalz einer von KLASON als  $\beta$ -Ligninsulfonsäure bezeichneten Substanz aus; es wird durch Wiederholung des Verfahrens gereinigt. Übrigens gibt auch die ziemlich konzentrierte Lösung dieses Salzes in Wasser mit einer Lösung von  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydrat eine schmutzig hellgelbe voluminöse Fällung.

Verhältnismäßig gute Ausbeuten erzielt man durch Aussalzen der ursprünglichen oder passend konzentrierten Ablauge. Als Aussalzmittel wurden Kochsalz und Chlorcalcium verwendet. Beim Aussalzen mit Kochsalz nimmt man auf 100 g Ablauge etwa 21 g Salz und arbeitet bei 65—75°. Man erhält so etwas mehr als die Hälfte der in den Laugen enthaltenen Ligninsubstanz. MELANDER<sup>2)</sup> unterscheidet das durch Kochsalz niedergeschlagene Lignin von dem Lignin des Filtrates und findet, daß seine Präparate aus Mischungen verhältnismäßig hochmolekularer, in ihren Eigenschaften untereinander gleichartiger Ligninsulfonsäuren bestehen. Beim Arbeiten mit Chlorcalcium<sup>3)</sup> ergeben sich ähnliche Verhältnisse, doch gestaltet sich hier das Absaugen weniger gut.

Auch durch Dialyse kann eine Trennung der Substanzen in der Ablauge bewirkt werden. Inwieweit hierbei eine völlige Befreiung des Rückstandes von Polysacchariden stattfindet, ist unsicher. Die Ausbeuten sind nach eigenen Versuchen sehr erheblich und betragen gewichtsmäßig etwa  $\frac{2}{3}$  von dem in der Lauge enthaltenen Lignin. Man

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. B. 56, 300 (1923).    <sup>2)</sup> Cell. 2, 41 (1921).

<sup>3)</sup> P. KLASON, Beiträge S. 16; auch Svensk. Kem. Tidskr. 34, 4 (1922); C. 1922, III, 55.

dialysiert zweckmäßig in einem großen mit Pergamentpapier bespannten zylindrischen Holzgestell, bis im Außenwasser mit FEHLINGS Lösung keine Reduktion mehr eintritt. Dieser Punkt ist nach etwa 14 Tagen erreicht. Im Rückstande befinden sich dann mehr als 30% von dem ursprünglichen Trockengehalte der Lauge. Eines ähnlichen Verfahrens bedient sich auch SAMEC<sup>1)</sup> zur Isolierung der Ligninsulfonsäure aus der Sulfitablauge.

Die vorstehenden Ausführungen beziehen sich auf die Gewinnung des Lignins aus der Sulfitablauge, wie sie der übliche Sulfitkochprozeß liefert. Man kann jedoch Holz auch mit schwefliger Säure allein aufschließen; es gibt hierüber schon ältere Angaben von PICTET und BRÉLAZ<sup>2)</sup>, doch schien ein derartiger Aufschluß im Großen schwer durchführbar. In jüngster Zeit sind nun sehr interessante Arbeiten von CROSS und ENGELSTAD<sup>3)</sup> bekannt geworden, die möglicherweise die Praxis der Cellulosefabrikation und auch die Darstellung des Lignins aus den Ablaugen beeinflussen werden. Beim Arbeiten mit schwefliger Säure vermochten die Autoren Holz, besonders gut bei Gegenwart geringer, katalytisch wirkender Mengen von Ammoniak aufzuschließen; sie sind überhaupt der Meinung, daß zum Aufschluß schweflige Säure allein genügt und daß die zugefügten Basen Magnesia, Kalk oder Natron eher schädlich als nützlich wirken. Wenn sie mit einer Lösung von 8,53 g Schwefeldioxyd und 0,25 g Ammoniak in 100 ccm 24 Stunden auf 100° erhitzen, so beträgt die Menge des unaufgeschlossenen Holzes weniger als 1%; arbeiteten sie bei Zusatz von Ammoniak mit nur 5% Schwefeldioxyd und bei 110°, so betrug die Menge des unaufgeschlossenen Holzes 1,3%. Die Ablauge des Verfahrens unterscheidet sich von der gewöhnlichen Sulfitablauge durch ihre weit hellere Färbung. Die unter Zusatz von Ammoniak abfallende Lauge unterscheidet sich weiters von der ohne Ammoniak gewonnenen Flüssigkeit durch ihren sehr geringen Schwefelsäuregehalt; letzterer beträgt nur 0,4% gegenüber 4% im anderen Falle.

In diesen Laugen scheint nach DORÉE und HALL<sup>4)</sup> die Ligninsulfonsäure in einem weniger „kondensierten“ Zustand vorzuliegen, worauf vielleicht auch die geringere Viscosität der Flüssigkeit hinweist. Die Lösung enthält 6,5% feste Bestandteile. Zur Isolierung des Lignins wurden 2 Verfahren eingeschlagen. Einmal wurde die Ablauge der Dialyse unterworfen, wodurch Hexosane und Pentosane vollständig entfernt

<sup>1)</sup> M. SAMEC u. M. REBECK, Kolloidchem. Beihefte 19, 106; C. 1924, I, 2034.

<sup>2)</sup> D.R.P. 26331; vgl. auch A. KLEIN, Verhandlungen der Zellstoff- und Papierchemiker, S. 50 (1908).

<sup>3)</sup> Soc. Ind. 43, 253 (1924); C. 1924, II, 1785; vgl. auch E. P. 216 949 (1923); C. 1924, II, 2303 und D.R.P. 401 418 Kl. 55 b (1923); C. 1924, II, 2217.

<sup>4)</sup> Soc. Ind. 43, 257 (1924); C. 1924, II, 1786.

wurden. Der bei dem Ammoniakverfahren gewonnene nicht dialysierende Rückstand wurde eingedampft und bei 100° getrocknet. Nach der Analyse lag ein Monoammoniumsalz einer zweibasischen Ligninsulfonsäure vor. Da indes bei der Dialyse in Gegenwart von Salzsäure die gleichen Zahlen erhalten wurden, ist der Isolierungsform vielleicht eine andere Konstitution zuzuschreiben. Alkali spaltet übrigens den Stickstoff ab. Das Lignin konnte aus der CROSS-Lauge auch so isoliert werden, daß die auf eine Konzentration von 37,5% eingengte Lösung mit Anilin geschüttelt und hernach mit Salzsäure versetzt wurde. Nach Angabe der Autoren wird hierbei die gesamte in der Flüssigkeit enthaltene Ligninsulfonsäure in Form einer Anilinverbindung ausgefällt und von den Begleitstoffen getrennt.

Ein Überblick über die geschilderten Verhältnisse zeigt, daß beim Arbeiten mit schwefliger Säure meist vollständiger Aufschluß erzielt werden kann, mag man nun hierbei an den Sulfitkochprozeß oder an das Verfahren von CROSS und ENGELSTAD denken. Der Isolierung der erzielten Ausbeuten stellen sich indes große Schwierigkeiten in den Weg. Im einzelnen liegen den Substanzen vielleicht nur wenig veränderte Ligninkomplexe zugrunde; der Methoxylgehalt des genuinen Lignins ist in den Ligninsulfonsäuren wohl weniger herabgedrückt als bei anderen Ligninen. Einheitlich sind die Ligninsulfonsäuren wenigstens in der Sulfitablauge nicht. Jedoch kann aus diesem Umstand zunächst nichts auf die Einheitlichkeit des genuinen Lignins rückgeschlossen werden, da ja aus ein und derselben Substanz verschiedene isomere Verbindungen mit schwefliger Säure hervorgehen können. Außer durch den Ort des Eintritts können auch durch die Zahl der eintretenden Moleküle der schwefligen Säure Unterschiede im Produkt entstehen.

### 3. Die Gewinnung von Ligninpräparaten durch alkalischen Aufschluß.

Der Aufschluß mit alkalischen Mitteln verläuft äußerlich betrachtet nicht unähnlich dem Aufschluß mit schwefliger Säure. Auch der alkalische Aufschluß bringt Lignin in Form komplizierter Verbindungen in Lösung, während die Cellulose verhältnismäßig wenig angegriffen zurückbleibt. Auch dem alkalischen Aufschluß kommt industrielle Bedeutung zu. Bei dem zum Zwecke der Herstellung von Zellstoff geübten Verfahren wird Holz bei 7—10 Atm. 3—6 Stunden lang mit etwa der doppelten Menge einer Lauge von 8—10% aufgeschlossen. Hierbei fällt die sogenannte Schwarzlauge ab, in welcher dunklen Flüssigkeit das gesamte Lignin des verarbeiteten Holzes enthalten ist. Diese Schwarzlauge wird in den Fabriken nach passender Verarbeitung wieder verwendet. Auch sie hat der chemischen Forschung verschiedentlich Material zur Untersuchung geliefert. So erhielt in neuerer Zeit



HÄGGLUND<sup>1)</sup> durch Fällen einer Schwarzlauge mit Salzsäure oder Schwefelsäure bei 40—50° und Auswaschen des Niederschlags mit Äther 21,6% Lignin, bezogen auf das Holzgewicht. Ein Teil des Lignins, nach Berechnung des Autors 6,9%, bleibt jedoch auch nach dem Ansäuern in Lösung. HÄGGLUND bemerkt, daß die erhaltene Menge mit der aus Sulfitablaugung zu gewinnenden Menge an  $\alpha$ -Lignin gut übereinstimmt, und hält es für nicht ausgeschlossen, daß beide Produkte im wesentlichen identisch sind. HOLMBERG<sup>2)</sup> erhielt gleichfalls aus Schwarzlauge von Fichtenholz mit Säure eine Fällung, die sich mittels Alkohols in zwei Hauptfraktionen zerlegen ließ, von denen die eine in Alkohol lösliche als  $\lambda$ -Alkalilignin, die andere in Alkohol unlösliche als  $\alpha$ -Alkalilignin bezeichnet wurde. Es handelt sich um graugelbe, amorphe Pulver, welche sehr leicht kolloidale Lösungen geben.

Die durch den alkalischen Aufschluß gewonnenen Präparate werden in der Literatur als Alkalilignine oder als Ligninsäuren bezeichnet; beide Namen geben also ein und dasselbe Präparat an. Es hat sich gezeigt, daß manche verholzte Zellwände durch eine weit gelindere Einwirkung, als dies dem oben angegebenen Gange der Natronzellstofffabriken entspricht, ganz oder wenigstens teilweise aufgeschlossen werden können. Dies gilt insbesondere für Stroh; sein Aufschluß hat gleichfalls eine wirtschaftliche Bedeutung, indem dieses Material entweder zur Herstellung von Strohpapier und Strohpappe verwendet werden oder, was weit wichtiger ist, durch völlige oder teilweise Entfernung des Lignins für Futterzwecke nutzbar gemacht werden kann. Man konnte in dieser Richtung sowohl mit verdünnten Laugen in der Kälte, wie auch mit verdünnten Ätzkalklösungen oder Sodalösungen Erfolge erzielen<sup>3)</sup>. Eine gewisse kräftig alkalische Reaktion des Mediums muß jedoch gegeben sein, da beispielsweise mit Pyridin der Aufschluß nicht gelingt. Bei der Ausführung des Verfahrens sind Modifikationen in der Wahl des Alkalis, in seiner Konzentration, in Temperatur, Druck und Dauer der Einwirkung sowie endlich im Medium möglich; man kann nämlich anstatt in wässriger auch in alkoholischer Lösung arbeiten. Die bei Variierung der Bedingungen resultierenden Verhältnisse sind insbesondere von ERNST BECKMANN, O. LIESCHE und F. LEHMANN<sup>4)</sup> eingehend untersucht worden. In einer Reihe systematischer Versuche wurden verschiedene Stroh- und Holzsorten mit Natronlauge von 1,5% zunächst 48 Stunden bei Zimmertemperatur, dann 6 Stunden unter Kochen am Rückflußkühler, hernach 6 Stunden bei 3 Atm. Druck behandelt. Bei den Strohsorten genügten diese 3 Operationen zur völligen Entfernung des Lignins, bei den Holzsorten mußte noch 3 Stunden bei 6 Atm. und

<sup>1)</sup> Cell. 5, 81 (1924).    <sup>2)</sup> B. 54, 2417 (1921).

<sup>3)</sup> Vgl. PRINGSHEIM, Die Polysaccharide, S. 47, Berlin 1919 (1. Aufl.).

<sup>4)</sup> Bio. Z. 139, 491 (1923); vgl. auch Z. Ang. 34, 285 (1921).

schließlich ebensolang bei 9 Atm. behandelt werden. Der Rückstand jedes Aufschlusses wurde nach vollkommenem Abpressen bzw. Auswaschen zum folgenden Aufschluß verwendet, wobei das Waschwasser nach vorherigem Eindampfen zur Aufschlußlauge hinzugefügt wurde. Bei den untersuchten Strohsorten (Roggen, Gerste, Hafer, Reis) ging der Hauptanteil des Lignins schon bei der Behandlung in der Kälte in Lösung. Die isolierten Ligninsorten glichen einander hinsichtlich ihres Methoxylgehaltes, ihrer Farbe und ihrer Löslichkeit, wobei jedoch mit steigender Aufschlußtemperatur die Farbe allgemein dunkler, die Löslichkeit geringer wird. Bei den untersuchten Hölzern (Ahorn, Rotbuche, Kiefer, Fichte) ging der Hauptanteil des Lignins erst bei der Behandlung unter dem Druck von 6 Atm. in Lösung. Der Methoxylgehalt der isolierten Lignine nahm hier mit der Aufschlußtemperatur zu, während die Löslichkeit vermindert war. Die Ausbeute zeigte sich unter gleichen Verhältnissen wesentlich davon abhängig, ob die Behandlung bei einer bestimmten Temperatur bis zur Erschöpfung des Materials wiederholt wird. Wurden die 5 verschiedenen Aufschlüsse der Hölzer nebeneinander mit Natronlauge von 1,5 und 3% ausgeführt, so ergaben sich durch die erhöhte Konzentration nahezu verdoppelte Ausbeuten. Dabei hatte die Konzentration weiter keinen Einfluß auf die vor allem durch Methoxylbestimmungen kontrollierte Beschaffenheit der Präparate. Was die Aufarbeitung der Aufschlüsse anlangt, so versuchten die Verfasser z. B., durch Behandlung von Stroh mit Natronlauge in der Kälte zu einem möglichst unveränderten Lignin zu gelangen. Um einwandfreie Präparate zu erhalten, wurde vom Erhitzen mit Säuren zur Beseitigung von Pentosanen und Hexosanen abgesehen; ihre Entfernung gelingt durch Fällen mit Alkohol oder Methylalkohol. Auch wurde gelegentlich gleich mit einer methylalkoholischen Lauge aufgeschlossen, welche in 600 ccm Alkohol und 400 ccm Wasser 20 g Natronlauge enthielt. Dreimalige Wiederholung des Aufschlusses mit einer solchen Lauge ergab 7% Lignin. Der Rückstand lieferte beim Aufschluß nach WILLSTÄTTER weitere 15% Lignin. Hervorzuheben aus den Untersuchungen BECKMANN'S und seiner oben genannten Mitarbeiter ist vor allem das Resultat, daß für einen Bereich mäßiger Konzentration die Konzentration der angewandten Lauge auf die Beschaffenheit der Ligninpräparate ohne merklichen Einfluß ist; sie bestimmt die Ausbeute, während Farbe, Löslichkeit und Methoxylgehalt der Präparate von der Aufschlußtemperatur abhängig sind.

Eine interessante Ergänzung zu dem Bilde, welches die Untersuchungen von BECKMANN, LIESCHE und LEHMANN bieten, bringen die Arbeiten, welche von W. POWELL und H. WHITTAKER<sup>1)</sup> ausgeführt

---

<sup>1)</sup> Soc. 125, 357; C. 1924, I, 2271.

wurden. Diese Autoren studierten den alkalischen Aufschluß verschiedener Hölzer, sowie insbesondere des Flachses und arbeiteten dabei unter Bedingungen, welche in einer Operation vollkommenen Aufschluß gewährleisten. Das Beispiel des Flachsaufschlusses sei wiedergegeben. Das Material wurde bei 130° unter Druck mit Natronlauge von 10% behandelt. Nach der Filtration wurde noch heiß mit Salzsäure gefällt, das Präparat mit heißer, verdünnter Salzsäure einigemal gewaschen, zentrifugiert und getrocknet. Das trockene Lignin wurde in einer Mischung von Aceton und Wasser gelöst, die erhaltene dunkle Lösung in heiße, verdünnte Salzsäure von 20% gegossen, das gefällte leicht filtrierbare Lignin mit heißem Wasser gewaschen und bei 40° getrocknet. Die Ausbeuten waren vortrefflich.

Mit dem durch Aufschluß von Stroh mit Soda zu gewinnenden Präparat hat sich PASCHKE<sup>1)</sup> beschäftigt. Man erhält es in mäßiger Ausbeute durch Fällen der Ablauge des Sodaaufschlusses mit Salzsäure und reinigt es durch wiederholtes Auflösen in Sodalösung und Wiederfällen mit Salzsäure. Es soll sich im Sauerstoffgehalt von anderen Alkaliligninen unterscheiden. Nahezu nichts ist über das Lignin bekannt, welches man durch Aufschluß von Stroh mit Ätzkalk erhält, nur so viel weiß man, daß dieser Aufschluß sehr unvollständig ist, so daß die betreffenden Ablaugen wohl nur schlechte Ausbeuten versprechen. Bei der Bewertung des alkalischen Aufschlusses zum Zwecke der Isolierung des Lignins aus seinem natürlichen Vorkommen scheint es vor allem von Bedeutung zu sein, diejenigen Bedingungen zu treffen, unter denen ein vollständiger Aufschluß garantiert ist. Dabei ist es weiters wichtig, womöglich in Temperatur und Druck nicht so weit zu gehen, wie dies in der Technik der Fall ist. Die Untersuchungen von BECKMANN, LIESCHE und LEHMANN haben gezeigt, daß die Erhöhung der Konzentration an Alkali die Ausbeuten an Lignin ganz wesentlich erhöht, ohne die Qualität des gewonnenen Lignins hinsichtlich Farbe, Methoxylgehalt und Löslichkeit zu beeinträchtigen. Dagegen erfolgt eine solche Beeinträchtigung, wenn die Temperatur der Einwirkung des Alkalis erhöht wird, ebenso wenn der Druck gesteigert wird.

Was die Reinheit und die Einheitlichkeit der Präparate anlangt, so scheint es, daß insbesondere bei dem länger dauernden alkalischen Aufschluß unter Druck, Veränderungen und zwar insbesondere Oxydationen erfolgen, welche jedoch weder in einer einzigen Richtung noch auch quantitativ verlaufen. Dadurch resultieren als Ausbeute — diese kann übrigens leicht zu einer vollständigen gemacht werden — Präparate, welche sich als Mischung sehr ähnlicher Substanzen er-

---

<sup>1)</sup> Wochenbl. f. Papierfabr. 51, 1139, 2322 (1920); 52, 1851 (1921).

weisen, ähnlich wie dies bei den Ligninsulfonsäuren der Fall ist. Solche Mischungen resultierten als Ergebnis der industriellen Aufarbeitung. Unter diesem Gesichtspunkt sind weiters die Resultate von BECKMANN, LIESCHE und LEHMANN zu betrachten. Die Wirkung derartiger schwer kontrollierbarer Einflüsse äußert sich auch in Arbeiten der älteren Literatur, wenn z. B. LANGE<sup>1)</sup> bei verschiedenen Aufschlüssen, die allerdings geradezu als Kalischmelzen bezeichnet werden müssen, zwei verschiedene Präparate erhielt. Andererseits konnten POWELL und WHITTAKER durch fraktionierte Fällung keinerlei analytische Unterschiede ihrer Ligninsäuren feststellen, so daß hier eine einheitliche Ligninsäure vorläge. Gegenüber dem genuinen Lignin und auch den anderen Ligninpräparaten der Literatur unterscheiden sich die Ligninsäuren durch den Besitz von sauren Hydroxylgruppen im organischen Grundkomplex; es kann sich dabei entweder um Phenolhydroxyl oder um Carboxyl handeln. Durch Entmethylierung können die Hydroxylgruppen zum Teil entstanden sein; werden doch beim Sulfatverfahren, einer Modifikation des alkalischen Aufschlusses, pro Tonne Zellstoff 13 kg Methylalkohol frei<sup>2)</sup>.

#### 4. Die Gewinnung von Ligninpräparaten durch neutralen Aufschluß.

Man kann dem Holze auch durch Wasser<sup>3)</sup> beträchtliche Substanzmengen entziehen. Für einen kleinen Teil dieser Substanzen ist eine Verwandtschaft mit dem Lignin ins Auge gefaßt worden. Ob eine solche Annahme berechtigt ist, ist jedoch zweifelhaft.

Vollständiger Aufschluß des Holzes ist mit Hilfe von Phenol zu erzielen. Nach den ersten Beobachtungen<sup>4)</sup> kann man durch Behandeln von Holz mit Phenol bei 180° eine reine Cellulose darstellen. Diese überraschende Angabe hat zur Ausarbeitung einer Reihe von Patenten geführt, welche die Überführung von Lignin sowie der Ligninrückstände der Holzverzuckerung in lösliche Form ermöglichen sollen<sup>5)</sup>. Man kann das Aufschlußgut mit Phenol oder seinen Homologen allein oder bei Gegenwart von starken Säuren oder diese entwickelnden Mitteln behandeln, wobei man im Falle der Verwendung von Holzarten Temperatur und Säuremenge innerhalb solcher Grenzen halten soll, daß nur der Ligninanteil des Holzes, nicht aber die Cellulose selbst mit den Phenolen in Reaktion tritt. Man kann zum Aufschluß auch mehrwertige Phenole<sup>6)</sup> oder deren Substitutionsprodukte, wie ein- und mehrwertige Nitro- oder Halogenphenole oder auch in gleicher Weise

<sup>1)</sup> H. 14, 15, 217 (1890).    <sup>2)</sup> BERGSTRÖM u. FAGERLIND, l. c.

<sup>3)</sup> P. KLASON, Beiträge S. 28.

<sup>4)</sup> BÜHLER, D.R.P. 14467; Die chemische Industrie, S. 138 (1903).

<sup>5)</sup> L. KALB und V. SCHOELLER, D.R.P. 365287, Kl. 12g; C. 1923, II, 933.

<sup>6)</sup> R. O. HERZOG und A. HILLMER, D.R.P. 412235, Kl. 55b; C. 1925, I, 386.

substituierte Phenolsäuren verwenden, wobei auch die gleichzeitige Mitwirkung von Mineralsäuren oder Halogenen am Aufschluß vorgesehen ist.

Was die Ausführungsform dieses merkwürdigen Aufschlußverfahrens anlangt, wird beispielsweise<sup>1)</sup> Fichtenholzsägemehl mit Phenol in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure 1 Stunde auf 90° erhitzt, oder mit Rohkresol und konzentrierter Salzsäure mehrere Tage unter zeitweisem Durchrühren bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Die Cellulose bleibt ungelöst, wird abfiltriert und ausgewaschen. Aus der Phenollösung und den Waschwässern kann durch Wasserdampfdestillation alles Phenol entfernt werden, worauf ein Ligninpräparat als Rückstand verbleibt. Dieses Ligninpräparat wird als Phenollignin bezeichnet.

Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß der Aufschluß mit Phenol in noch eleganterer Weise durchgeführt werden kann<sup>2)</sup>. Holzmehl läßt sich mit Phenol bei Gegenwart geringer Mengen Salzsäure (z. B. 0,03 Gewichtsprozent, bezogen auf Phenol) durch 15 Minuten langes Kochen auf Zellstoff verarbeiten, der in jeder Hinsicht die Eigenschaften eines guten technischen Zellstoffs besitzt. Diese Angabe beweist, daß das Verfahren einen vollständigen Aufschluß gewährleistet. Wenn man bei völliger Abwesenheit von Säure arbeitet, ist das Holz auch bei vielstündiger Einwirkung von Phenol kaum aufzuschließen. Dagegen kann man bei Anwesenheit der angegebenen geringen Menge von Salzsäure und Verwendung von möglichst wasserfreiem Phenol den Aufschluß bei 70—80° zu Ende bringen.

Diese Angaben fand ich bei eigenen Versuchen völlig bestätigt. Insbesondere kann man bei Anwendung mehlfeynen Materials mit der 10 fachen Menge Phenol und einem Salzsäurezusatz von 0,03% durch 30 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade völligen Aufschluß erzielen. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann man mit Alkohol versetzen, von der ungelösten Cellulose abfiltrieren und diese mit Alkohol auswaschen. Die vereinigten Filtrate werden durch Dampfdestillation von Phenol und Alkohol befreit und liefern so das gesuchte Ligninpräparat. Noch besser ist es, das Reaktionsgemisch in Äther zu gießen, Zellstoff und Phenollignin abzufiltrieren, mit Äther auszuwaschen und sodann aus diesem Rückstand das Phenollignin mit verdünnter Natronlauge oder Alkohol auszuziehen. Durch Fällen mit Salzsäure erhält man es als hellgelbes, amorphes Pulver. Bei den nicht publizierten Versuchen mit L. BETTELHEIM wurde bei Einhaltung bestimmter Bedingungen des Aufschlusses mit Hilfe beider Arten der Aufarbeitung stets die gewichtsmäßig gleiche Ausbeute erzielt. Das Präparat erwies sich ferner als frei von Polysacchariden.

<sup>1)</sup> L. KALB und V. SCHOELLER, Cell. 4, 37 (1923); D.R.P. 365 287, Kl. 12 g; C. 1923, II. 933.

<sup>2)</sup> E. LEGFLER, Cell. 4, 61 (1923).

Eine weitere Aufschlußmöglichkeit bietet die Anwendung von Acetyl-  
bromid. P. KARRER und F. WIDMER<sup>1)</sup> fanden, daß Holz, Stroh und  
ähnliche Stoffe von Acetyl-*bromid* in einigen Stunden restlos gelöst  
werden. Gießt man nachher auf Eis, so bildet sich ein amorphes, kör-  
niger Niederschlag, der aus den Umsetzungsprodukten der Cellulose  
und des Lignins besteht. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit  
Wasser ausgewaschen und hierauf mit Alkohol digeriert. Dabei gehen  
die der Cellulose entstammenden Produkte in Lösung, das Lignin-  
derivat bleibt zurück. Zur Reinigung wird es in wenig kaltem Aceton  
gelöst und daraus mit Alkohol wieder gefällt. Es bildet ein fast weißes,  
amorphes, bromhaltiges Pulver.<sup>2)</sup>

### 5. Das „Lignin“ von ERICH SCHMIDT.

Wenn man auf pflanzliches Material zunächst in der Kälte eine wässe-  
rige Lösung von Chlordioxyd einwirken läßt und hernach den Rückstand  
dieser Bewirkung in der Wärme mit einer Lösung von Natriumsulfit  
behandelt, so erreicht man eine Zerlegung der Zellwand in zwei Kom-  
ponenten. Den Rückstand dieses Aufschlusses nennt sein Urheber,  
E. SCHMIDT, Skelettsubstanz, die Summe der in Lösung gehenden Sub-  
stanzen bezeichnet er mit dem Ausdruck Inkrusten oder Lignin<sup>3)</sup>.

Dieses Aufschlußverfahren erinnert in seinen Grundzügen an die  
Methode von CROSS und BEVAN<sup>4)</sup>; bei ihr läßt man Chlor in Wechsel-  
wirkung mit Natriumsulfitlösung auf die Faser einwirken und erzielt  
so eine Bestimmung ihres Cellulosegehaltes. Das Lignin wird bei dieser  
Chlorierungsmethode zum Teil in ein Chlorderivat verwandelt, welches  
im 4. Kapitel zur Besprechung kommt.

Die Arbeitsweise von ERICH SCHMIDT ist nach mehreren Modifi-  
kationen seines Verfahrens die folgende<sup>5)</sup>. Entharztes und entfettetes  
Pflanzenmaterial wird in Flaschen mit Bügelverschluß drei Tage lang  
mit Chlordioxydlösung von 5—6% behandelt. Sodann wird der abfil-  
trierte und wenig gewaschene Rückstand eine Stunde lang auf dem  
Wasserbade mit Natriumsulfitlösung von 2% unter gutem Rühren  
digeriert. Jetzt wird neuerdings abgesaugt. Auf der Nutsche verbleibt  
die „Skelettsubstanz“.

Die Filtrate werden jedes für sich gegen fließendes Leitungswasser  
dialysiert; die durch Dialyse gereinigten Lösungen werden im Vakuum

<sup>1)</sup> Helv. 4, 700 (1921); vgl. auch L. ZECHMEISTER, B. 56, 573 (1923).

<sup>2)</sup> Über den Aufschluß mit Säurechloriden vgl. auch D.R.P. 328730. —  
Mit Aminen schließt D.R.P. 328729 auf.

<sup>3)</sup> E. SCHMIDT und E. GRAUMANN, B. 54, 1860 (1921); E. SCHMIDT und  
G. MALYOTH, B. 57, 1834 (1924).

<sup>4)</sup> Soc. 55, 199 (1895).

<sup>5)</sup> E. SCHMIDT, E. GEISSLER, P. ARNDT und F. IHLOW, B. 56, 23 (1923).

eingedampft und im Exsiccator eintrocknen gelassen. Jetzt erst werden die erhaltenen Substanzen vereint und nochmals mit Chlordioxydlösung behandelt, mittels eines Föns abermals zur Trockne gebracht und durch Erwärmen mit siedendem absoluten Alkohol in zwei Teile zerlegt. Der größere Anteil ist in Alkohol unlöslich; dieses fast weiße, leicht zerreibliche Produkt nennt E. SCHMIDT „die Polysaccharide des Lignins“. Die alkoholische Lösung wird völlig eingedunstet, der Rückstand unter Petroläther gekörnt und nach dessen Abgießen als hellgelbes Pulver gewonnen.

Im Ausbau seiner Methode hat SCHMIDT Chlordioxyd auf Cellulose, Polysaccharide, Zucker<sup>1)</sup> und Phenole<sup>2)</sup> einwirken lassen. Nach seinen Feststellungen wirkt Chlordioxyd in verdünnter, wässriger Lösung auf Mono- und Polysaccharide nicht ein, zerstört jedoch Phenole vollständig und verwandelt sie unter Ringsprengung hauptsächlich in Oxalsäure und Maleinsäure. Daß Chlordioxyd Phenole völlig zerstört, fand auch E. HONSIG unabhängig von der betreffenden Publikation von E. SCHMIDT in einer auf Anregung des Verfassers durchgeführten Untersuchung. Hierbei ergab sich auch, daß nicht nur Phenole, wie Phenol, Brenzkatechin, Pyrogallol, Protocatechusäure, sondern auch Phenoläther mit wenigstens einer freien Hydroxylgruppe, wie Guajacol, Vanillin, Vanillinsäure, von Chlordioxyd völlig zerstört werden, wobei sich Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Maleinsäure bilden.

Was die Gewichtsmenge der von E. SCHMIDT gewonnenen Präparate anlangt, so finden sich in seinen Arbeiten an mehreren Stellen<sup>3)</sup> außerordentlich hohe Ausbeutezahlen angegeben. Diese Ausbeuten an „Lignin“ sind aber, wenn man so sagen darf, nur aus philologischen Gründen so hoch. Sie hängen eng mit dem Sprachgebrauch E. SCHMIDTS zusammen, welcher von dem anderer heutiger Forscher durchaus abweicht. Denn wie schon hervorgehoben, versteht SCHMIDT unter Lignin dasselbe wie unter der Bezeichnung Inkrusten; beide Namen verwendet er anscheinend ganz unterschiedslos für die Summe sämtlicher bei seiner Methode in Lösung gehender und angegriffener Substanzen. Ein solcher Sprachgebrauch war etwa zur Zeit PAYENS berechtigt, ist es aber heute keineswegs mehr. Vielmehr weiß man heute nach den Ausführungen von § 1 des Kapitels I, daß am Aufbau der Zellwand außer der Cellulose verschiedene andere Polysaccharide, wie Pentosane und Hexosane teilnehmen, und daß weiters die Zellwände einen unverzuckerbaren und methoxyhaltigen Baustein, eben das Lignin, enthalten.

<sup>1)</sup> E. SCHMIDT und E. GRAUMANN, B. 54, 1860 (1921); E. SCHMIDT und G. MALYOTH, B. 57, 1834 (1924).

<sup>2)</sup> E. SCHMIDT, W. HAAG und L. SPERLING, B. 58, 1394 (1925).

<sup>3)</sup> B. 54, 1863 (1921); B. 56, 25 (1923); B. 58, 1394 (1925).

Die von E. SCHMIDT angegebenen auffällig hohen Werte für Lignin haben mehrfach zur experimentellen Nachprüfung sowie zum Widerspruch Anlaß gegeben. E. HEUSER und O. MERLAU<sup>1)</sup> haben die Einwirkung von Chlor und Chlordioxyd auf Holz miteinander verglichen. Sie stellten hierbei fest, daß die Skelettsubstanz E. SCHMIDTS in ihrer Zusammensetzung der nach dem Chlorierungsverfahren von CROSS und BEVAN erhältlichen Rohcellulose sehr nahe steht, da es sich in beiden Fällen um eine Cellulose handelt, die außer Pentosan noch erhebliche Mengen an Hexosan enthält. Bestimmt man in der Skelettsubstanz die betreffenden Werte, so gelangt man praktisch zu demselben Reincellulosegehalt wie bei der durch Chlorierung gewonnenen Rohcellulose. In den zur Trockne gebrachten und vereinigten Dialyserückständen des Verfahrens von SCHMIDT wurde nach der Methode von TOLLENS und KRÖBER<sup>2)</sup> ebenfalls ein nicht unbeträchtlicher Pentosangehalt festgestellt. Als die Summe der quantitativ ermittelten Polysaccharide einschließlich der Reincellulose gebildet wurde, ergab sich ein Betrag von etwa 70% der Holzsubstanz, so daß also der auf 100% fehlende Rest durch den im allgemeinen angenommenen Ligninwert gedeckt ist. Die hohen Ligninwerte SCHMIDTS kommen demnach dadurch zustande, daß die von ihm Polysaccharide des Lignins genannten Substanzen eben nicht Polysaccharide des Lignins, sondern einfach Polysaccharide des Holzes sind.

Daß ein Teil des Aufschlußgutes bei der Chlordioxydmethode zerstört wird, kann man aus einigen experimentellen Zahlen SCHMIDTS berechnen, sowie auch durch genaue Wägung der einzelnen Ausbeuten feststellen; allerdings ist der so ermittelte Verlust nicht groß, denn er beträgt nur etwa 10%. Allein diese Art der Ermittlung ist mit mehreren Fehlern behaftet, die sich aus den hydrolysierenden, oxydierenden und überhaupt verändernden Wirkungen des Aufschlusses ergeben. Sachgemäßer verfährt man daher folgendermaßen. Man ermittelt durch Elementaranalyse den Kohlenstoffgehalt sowohl des Ausgangsmaterials wie auch der beim Aufschluß erhaltenen Präparate. Fichtenholz enthält 50% Kohlenstoff. Die in 100 g Holz enthaltenen 50 g Kohlenstoff verteilten sich nun beim Aufschluß so, daß 27 g in der Skelettsubstanz, 6 g in den „Polysacchariden des Lignins“ und ebensoviel im alkohollöslichen Anteil wieder gefunden wurden. Während die direkte Wägung als Summe dieser Substanzen 90% des Ausgangsmaterials ergeben hatte, zeigt die Berechnung auf Grund der Elementaranalyse, daß alle Substanzen zusammen nur 78% vom Kohlenstoff des ursprünglichen Holzes repräsentieren.

---

<sup>1)</sup> Cell. 4, 101 (1923); vgl. auch A. C. v. EULER, Cell. 4, 109 (1923).

<sup>2)</sup> Journ. f. Landwirtschaft, 370 (1900).



Für die sogenannten Polysaccharide des Lignins ergab unsere Analyse den auffallend niedrigen Kohlenstoffgehalt von 34%. E. SCHMIDT hat mittlerweile in ihnen verschiedene Säuren der Zuckergruppe nachgewiesen. Ob diese ursprünglich vorhanden waren oder ob sie erst durch den Aufschluß entstanden sind, ist in diesem Zusammenhang gleichgültig. Man ist nach den obigen Darlegungen jedoch berechtigt, die Bezeichnungsweise SCHMIDTS zu verlassen und die beim Aufschluß mittels Chlordioxyds erhältlichen Polysaccharide nebst ihren Oxydations- oder Veränderungsprodukten nicht auf das in der Pflanze enthaltene Lignin, sondern einfach auf die in der Pflanze enthaltenen Polysaccharide zu beziehen.

Beim Aufschluß nach E. SCHMIDT wird also die Zellwand in die sogenannte Skelettsubstanz und die sogenannten Inkrusten zerlegt. Die in Lösung gehenden Inkrusten lassen sich nach entsprechender Isolierung durch Alkohol in zwei Teile zerlegen. Der in Alkohol unlösliche Anteil ist im vorstehenden auf die Polysaccharide der Zellwand zurückgeführt worden. Wie steht es nun mit dem in Alkohol löslichen Anteil? Nach SCHMIDT enthält die absolut-alkoholische Lösung den „durch Chlordioxyd angreifbaren Membranbestandteil“. Unter den bei der Einwirkung von Chlordioxyd in Lösung gehenden Substanzen werden demnach von E. SCHMIDT die durch Chlordioxyd angreifbaren Bestandteile von den durch dieses Reagens unangreifbaren unterschieden. Gerade weil aber die Ligninkomponente der Membran durch Chlordioxyd „angreifbar“ ist, kann sie in dem alkoholischen Auszug nicht mehr als solche enthalten sein. In der Tat betrug der Kohlenstoffgehalt des Alkoholrückstandes auch nur 33%.

Das Lignin wird demnach von Chlordioxyd stark angegriffen. Es entstehen hierbei die auch bei der Zersetzung der Phenole und Phenoläther auftretenden sehr einfachen Säuren. Der Methoxylgehalt des genuinen Lignins verschwindet im Gang nach SCHMIDT gleichfalls nahezu völlig. Sowohl der Alkoholauszug wie auch die sogenannten Polysaccharide des Lignins sind praktisch methoxylfrei.

Auch verschiedene Ligninpräparate erwiesen sich bei der von mir und E. HONSIG angestellten Untersuchung als angreifbar durch Chlordioxyd; unter der Wirkung dieses Mittels wurden sie weitgehend verändert. Zum Teil wurden die Präparate zerstört, zum Teil stark aufgehellt; der nicht der Zerstörung anheimgefallene Anteil ließ sich durch Alkohol in zwei Fraktionen zerlegen, wobei z. B. im Falle des WILLSTÄTTER-Lignins schließlich etwa 17% des angewendeten Präparates im Alkohol unlöslich waren.

Nach allen diesen Feststellungen ergibt sich von dem Aufschlusse mittels Chlordioxyds folgendes Bild. Unter der Einwirkung des Chlordioxyds unterliegt die Ligninkomponente der pflanzlichen Membran

zu einem Teil der Zerstörung zu einfachen Säuren; diese werden durch die Dialyse im Laufe des Ganges zum großen Teil entfernt. Das genuine Lignin wird weiters seines Methoxylgehaltes völlig beraubt. Die alkoholische Lösung, welche nach Durchführung des Ganges den durch Chlordioxyd angreifbaren Membranbestandteil enthalten soll, enthält nur einen Restbetrag der bei diesem Angriff entstehenden Substanzen.

Bei dem Aufschluß nach E. SCHMIDT wird die „Skelettsubstanz“ allerdings vollständig vom Lignin befreit. Allein da das Lignin hierbei zu einem erheblichen Teile zerstört, zu einem anderen Teile verändert wird, kommt die geschilderte Methode als Darstellungsmethode für das Lignin nicht in Betracht.

### III. Die Analyse des genuinen Lignins und der Ligninpräparate der Literatur.

#### 1. Die quantitativen Bestimmungsmethoden des genuinen Lignins.

Die bei der Isolierung des genuinen Lignins gewonnenen Erfahrungen haben die Ausbildung analytischer Methoden ermöglicht, mit deren Hilfe das Lignin in seinem natürlichen Vorkommen quantitativ bestimmt werden kann. Insbesondere jene Darstellungsmethoden, welche darauf hinauslaufen, daß das Lignin als einzige Membrankomponente ungelöst zurückbleibt, ließen die Umbildung zu analytischen Methoden möglich und wünschenswert erscheinen. Solche analytische Methoden sind demnach nichts anderes als Darstellungsmethoden im kleinen Maßstabe, oder wenn man will, Vorversuche, bei denen Ausgangsmaterial und Ergebnis mit Hilfe der analytischen Wage ermittelt werden. Die Frage nach der Einheitlichkeit der zur Wägung gebrachten Substanz ist in diesem Zusammenhange offenbar gleichgültig; für die Zwecke der analytischen Praxis genügt es vielmehr, wenn man weiß, daß sich das genuine Lignin bei der angewendeten Bestimmungsmethode einheitlich verhält; man kann auch sagen, daß eine Darstellungsmethode des genuinen Lignins stets für analytische Zwecke dienstbar zu machen ist, wenn sich bei ihrer Anwendung die Ligninkomponente typisch anders verhält als die anderen Membranbestandteile. Für die Zwecke der chemischen Analyse wurden demnach vor allem jene Darstellungen geeignet befunden, welche bei vollständigem Aufschluß vollständige Ausbeuten liefern; die Reinheit und Einheitlichkeit des zur Wägung bestimmten Ligninpräparates sowie seine Übereinstimmung mit dem genuinen Lignin besitzt in diesem Zusammenhange keine ausschlaggebende Bedeutung. Die Ligninpräparate der Literatur, deren Darstellung im vorigen Kapitel geschildert worden ist, seien im folgenden kurz als „Lignine“ bezeichnet. Quantitative Bestimmungsmethoden

des genuinen Lignins, bei denen dieses in Form eines der Lignine unlöslich abgeschieden und gewogen wird, sind als direkte Methoden zu bezeichnen. Unter indirekten Methoden versteht man dann solche, bei denen man das genuine Lignin irgendeiner quantitativ verlaufenden Reaktion unterwirft, wobei anstatt des reagierenden Lignins die Menge eines bei der Reaktion entstehenden oder verschwindenden Reaktionspartners bestimmt wird. Bei den direkten Bestimmungsmethoden liegt eine gewisse Willkür darin, daß man die Menge des abgeschiedenen Lignins ohne weiteres der Menge des genuinen Lignins gleichsetzt. Inwieweit dieser Vorgang wenigstens praktisch berechtigt ist, müssen dann entweder quantitative Bestimmungen der anderen Membrankomponenten oder die Vergleichung der bei verschiedenen Verfahren erhaltenen Ligninmengen erweisen. Geeignete indirekte Bestimmungsmethoden wären zwar von derartigen willkürlichen Annahmen frei; allein die Unmöglichkeit, begründete Reaktionsgleichungen aufzustellen, läßt ihren Wert für die Zwecke der quantitativen Ligninbestimmung geringer erscheinen als den der direkten Methoden. Zur Auswertung der indirekten Methoden muß man sich gegenwärtig empirischer Faktoren bedienen, deren Ableitung vielfach mit Fehlerquellen belastet ist.

Von den Darstellungsmethoden des genuinen Lignins, bei welchen pflanzliches Material mit Mineralsäuren aufgeschlossen wird, sind 4 Methoden analytisch ausgebaut worden. Es sind dies die Schwefelsäuremethode, und die Salzsäuremethoden von WILLSTÄTTER, von KRULL, sowie von KÖNIG und RUMP.

Die zuerst von KLASON angewendete Schwefelsäuremethode wird wohl am besten nach einer neueren Arbeitsvorschrift von KLASON<sup>1)</sup> selbst ausgeführt. Etwa 1 g Trockengewicht geraspelten Holzes wird mit 50 ccm Schwefelsäure von etwa 64% in einem Zylinder mit weitem Hals und genau eingeschliffenem Glasstopfen durchgeschüttelt, so daß alles Holz in der Säure gut verteilt ist. Der Zylinder wird nun in ein mit Sägespänen gefülltes zylindrisches Blechgefäß gestellt und während der Nacht rotieren gelassen, was das Filtrieren erleichtert. Man kann nach KLASON aber auch ohne Rotieren auskommen und die Mischung in einem offenen Becherglase unter gelegentlichem Umrühren sich selbst überlassen. Längeres Stehen (etwa noch einen Tag) ändert das Resultat nicht. Man verdünnt mit Wasser, filtriert unter gelindem Saugen auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus. Wenn im Filtrat Schwefelsäure nicht mehr nachzuweisen ist, beendet man das Waschen mit 50 ccm heißem Alkohol. Nunmehr hat man noch 5 ccm n/10 Kalilösung hinzuzufügen, worauf

<sup>1)</sup> Cell. 4, 81 (1923).

man wiederum mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion auswäscht. Man trocknet bei 150° und wägt. Schließlich verascht man Filter und Substanz und zieht den Aschenwert ab. Die Asche besteht aus der Asche des Lignins und aus Kaliumsulfat.

Die geschilderte Methode läßt sich bequem und einfach ausführen. Aus den von KLASON ausgeführten Versuchen ergibt sich die Berechtigung, mit der Konzentration der Schwefelsäure bis auf 64% herunterzugehen. Anstatt des tarierten Filters kann man mit Vorteil einen Porzellanfiltertiegel benutzen.

Die Ligninbestimmung nach dem Verfahren der Ligningewinnung von WILLSTÄTTER wird nach HEUSER und SKIÖLDEBRAND<sup>1)</sup> wie folgt vorgenommen. 3—5 g aufs feinste zerkleinertes, entharztes und entfettetes Holz werden bei 105° getrocknet und in einem gut verschließbaren Pulverglas mit etwa dem 10 fachen Volumen Salzsäure von der Dichte 1,212 zusammengemischt und 12 Stunden, am besten über Nacht, stehengelassen. Bei Einhaltung aller Bedingungen ist nach 12 Stunden alle Cellulose gelöst. Ob dies der Fall ist, wird festgestellt, indem man eine Probe der Masse stark mit Wasser verdünnt, filtriert, sorgfältig auswäscht und sodann nochmals der Einwirkung der konzentrierten Salzsäure während mehrerer Stunden unterwirft. Das neutralisierte Filtrat dieser Probe darf kein Reduktionsvermögen gegen FEHLINGS Lösung zeigen. Nach Beendigung der Verzuckerung verdünnt man das Reaktionsgemisch mit kaltem Wasser auf sein 10 faches Volumen, filtriert das Lignin über einen Goochtiegel ab, wäscht mit heißem und kaltem Wasser gut aus, trocknet und wägt. Dieses Lignin enthält weniger als 0,5% Asche und ist frei von Pentosan.

Das Verfahren von KRULL ist von KÖNIG und BECKER<sup>2)</sup> zur quantitativen Ligninbestimmung angewendet worden. Nach der Ausführungsform dieser Autoren wird etwa 1 g Material in einem geräumigen dickwandigen Reagensglas mit 6 ccm Wasser angefeuchtet; hierauf leitet man unter Eiskühlung so lange Salzsäuregas in die Masse ein, bis sie sich nicht mehr verändert und dünnflüssig geworden ist. Hernach läßt man noch 24 Stunden stehen. Wenn der Aufschluß gelungen ist, so sind in dem dunkelbraun gewordenen Material unter dem Mikroskop Celluloseteilchen nicht mehr zu erkennen. Sobald dieser Punkt erreicht ist, verdünnt man mit Wasser und arbeitet in der mehrfach beschriebenen Weise auf.

Bei der analytischen Durchführung des Verfahrens von KÖNIG und RUMP<sup>3)</sup> wird das gewogene Material in ein weites, zylindrisch geformtes,

<sup>1)</sup> HEUSER und SKIÖLDEBRAND, Z. Ang. 32, 41 (1919).

<sup>2)</sup> KÖNIG und BECKER, Veröffentlichungen der Landwirtschaftskammer für die Provinz Westfalen, Heft 26 (1918), und E. BECKER, Diss. Münster (1918).

<sup>3)</sup> Z. N. G. 28, 188 (1914) und E. RUMP, Diss. Münster (1914).

starkes Porzellengefäß gebracht und daselbst mit seinem 10fachen Volumen einprozentiger Salzsäure vermischt. Man bringt nunmehr das Porzellengefäß in einen Autoklaven und erhitzt in diesem 6—7 Stunden lang unter einem Druck von 6 Atm. Nach Bendigung der Operation spült man in ein Becherglas und arbeitet auf.

Die 4 Methoden geben in vielen Fällen ziemlich übereinstimmende Resultate, wie die nachfolgende Tabelle 4 beweist.

Tabelle 4. Ligningehalt einiger Hölzer<sup>1)</sup>.

Nr.	Holzart	1% HCl	HCl, gasförmig	72% <sup>o</sup> ige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42% <sup>o</sup> ige HCl
1	Birke	23,54	22,55	20,96	23,27
2	„	27,28	26,36	26,75	26,38
3	Buche	22,07	22,90	23,99	22,69
4	Erle	25,95	23,04	23,05	24,57
5	Esche	26,71	25,90	19,59	26,01
6	Pappel	22,14	22,36	22,06	22,45
7	„	21,00	21,06	22,91	20,75
8	Weide	25,06	25,97	24,54	24,70
9	Föhre	29,94	28,81	29,36	29,17
10	„	28,91	28,10	28,04	27,98
11	Kiefer	29,52	29,56	31,33	29,16

Bei den zweimal genannten Gewächsen handelt es sich um Hölzer verschiedenen Ursprungs.

Die Übereinstimmung bezieht sich jedoch mehr auf die Quantität, als auf die spezielle Art der Ausbeuten. Diese zeigen nämlich in qualitativer Hinsicht Unterschiede, welche sich vor allem im Kohlenstoffgehalte, im Methoxylgehalte, im Gehalt an Pentosanen sowie in der Menge und der Art der Asche äußern. Näheres hierüber bringt der folgende Paragraph. Hier sei noch bemerkt, daß man bei dem quantitative... Aufschluß nach PALOHEIMO<sup>2)</sup>, bei welchem entweder zweimal mit hochkonzentrierter Salzsäure aufgeschlossen oder das Material vor dem einmaligen Aufschluß mit Alkali vorbehandelt wird, Werte erhält, die um etwa 10—15%<sup>o</sup> niedriger liegen als bei den 4 Methoden.

H. SCHWALBE<sup>3)</sup> hat eine Methode zur Bestimmung des Lignins angegeben, bei der man weit schneller zum Ziele gelangt als bei den besprochenen Arbeitsweisen. Hierbei wird die zu untersuchende Probe mit Salzsäure und Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen geschüttelt, wobei das Lignin ungelöst bleibt. Die Methode hat nicht unberechtigte Kritik<sup>4)</sup> gefunden.

Die Arbeitsweise des alkalischen Aufschlusses versucht M. M. MEHTA<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> KÖNIG und BECKER, Z. Ang. **32**, 155 (1919).

<sup>2)</sup> Bio. Z. **165**, 463 (1925); vgl. auch E. HÄGGLUND, Bio. Z. **147**, 74ff. (1924).

<sup>3)</sup> Papierfabr., **23**, 174 (1925).

<sup>4)</sup> Vgl. H. WENZL, Papierfabr., **23**, 305 (1925). <sup>5)</sup> Bio. J. **19**, 958 (1925).

zu einer quantitativen Ligninbestimmung zu verwerten. Sie erhitzt ligninhaltiges Material mit 4%iger Natronlauge eine Stunde lang unter einem Druck von 10 Atmosphären. Durch Ansäuern der alkalischen Aufschlußlauge wird das Lignin gefällt, mit Alkohol extrahiert und nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung gewogen. Die Werte liegen nach den von der Verfasserin gegebenen Zahlen erheblich tiefer als die Werte des sauren Aufschlusses.

Als besonders geeignete Bestimmungsform des genuinen Lignins dürfte sich das Phenollignin erweisen. Zum quantitativen Aufschluß mit Phenol bringt man etwa 1 g Substanz in ein trockenes, mit Steigrohr versehenes Kölbchen, tut 10 g Phenol und dann 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu und erwärmt im siedenden Wasserbade genau 30 Minuten. Hernach läßt man erkalten, versetzt im Kölbchen mit 70 ccm Äther und filtriert das ausgeschiedene Gemisch unter gelindem Saugen in einen Porzellanfiltertiegel. Man wäscht einigemal mit Äther aus, trocknet im Vakuum bei niedriger Temperatur und wägt. Nach der Wägung bringt man den Tiegel wieder an die Pumpe und wäscht ihn mit Alkohol gründlich aus. Sobald der Alkohol farblos abtropft, was schnell der Fall ist, wäscht man noch ein oder zweimal mit Äther, trocknet neuerlich und wägt abermals. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt den Gehalt an Phenollignin. Bei der geschilderten Ausführungsform sind die Resultate bei verschiedenen Versuchen völlig konstant. Die Resultate ändern sich auch nicht, wenn man statt mit Alkohol auszuwaschen mit Natronlauge wäscht. Auch in der Natronlauge ist nur das Phenollignin löslich; aus der alkalischen Lösung kann es wenn nötig durch Salzsäure wieder gefällt werden.

Gewichtsmäßig sind die Mengen Phenollignin um etwa 10% höher als die Mengen Lignin, welche man mit Hilfe der Methoden des sauren Aufschlusses erhält. Diese Differenz ist verursacht durch den Umstand, daß beim Phenolaufschluß Phenol mit dem genuinen Lignin ein Kondensationsprodukt bildet. Die vorstehenden Angaben beziehen sich auf Fichtenholz; die in anderen Fällen herrschenden Verhältnisse werden noch untersucht.

Unter den direkten Methoden ist zweifellos die Methode von KLASON am bequemsten auszuführen. Auch die Methode von KRULL ist nicht allzu unhandlich, wenn auch etwas langwieriger. Bei der Methode nach WILLSTÄTTER ist insbesondere die Bereitung der hochkonzentrierten Salzsäure zeitraubend. Bei der Methode des Druckaufschlusses ist ein Apparat nötig, über den man sehr oft nicht verfügen wird. Ungemein bequem und einfach habe ich die hier beschriebene Methode der Bestimmung als Phenollignin gefunden; diese Methode würde sicherlich Ausbau und Nachprüfung lohnen. Bei Materialien mit einem geringen Ligningehalte sind alle direkten Methoden wenig brauchbar.

Nunmehr seien die indirekten Methoden zur Ermittlung des Ligningehaltes besprochen.

An erster Stelle sei hier die Methode behandelt, welche sich auf die Bestimmung des Methoxylgehaltes in dem untersuchten Material gründet. Zur Methoxylbestimmung stehen die im Abschnitt 4 des I. Kapitels dargelegten Arbeitsweisen von ZEISEL, sowie von KIRPAL und BÜHN zur Verfügung. Es ist festgestellt, daß wenigstens im Holze nur Methylgruppen, nicht etwa auch Äthyl- oder andere Alkylgruppen, in Ätherbindung enthalten sind<sup>1)</sup>. Fraglich ist jedoch, ob nicht außer dem Lignin auch andere Bestandteile des untersuchten Materiales unter den Bedingungen der Methoxylbestimmung Jodmethyl abzuspalten vermögen. Dies gilt vor allem für das Pektin; freilich kommt diese Substanz, von welcher bereits in den Abschnitten 1 und 4 des I. Kap. die Rede war, gerade im Holz nur in ganz untergeordneter Menge vor. Immerhin wird es sich im einzelnen Falle stets empfehlen, das Material durch Erwärmen mit Lauge nach der Methode von FELLEBERG auf die Anwesenheit von Methylestergruppen zu prüfen. Der bei Anwesenheit von Pektin mögliche Fehler läßt sich dann durch Abzug der gefundenen Esterzahl rechnerisch korrigieren. Diese Korrektur kann übrigens auch experimentell durch Vorbehandlung des Materials mit Lauge erfolgen.

Man findet in der Literatur auch die Angabe, daß Methylpentosane beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl liefern. Tatsachen, auf welche sich eine solche Meinung stützt, konnte ich nicht ausfindig machen. Die Sache ist unwahrscheinlich.

Aus dem gefundenen Methoxylwert kann man den Ligningehalt des untersuchten Materials berechnen. Eine solche Berechnung wäre in einfachster Weise mittels eines Faktors zu führen, der mit dem Methoxylgehalte multipliziert den Ligningehalt liefert. Die Ableitung eines solchen Umrechnungsfaktors setzt indes voraus, daß man sowohl den Gehalt verschiedener Materialien an genuinem Lignin als auch den Methoxylgehalt des genuinen Lignins kennt. Da eine direkte Ermittlung des Ligningehaltes bisher jedoch nur nach den besprochenen direkten Methoden möglich war, sind die erwähnten Voraussetzungen auch wie folgt zu fassen:

Die direkten Bestimmungsmethoden müßten tatsächlich den Gehalt an genuinem Lignin ergeben; der Methoxylgehalt des gewonnenen Lignins müßte mit dem Methoxylgehalt des genuinen Lignins genau übereinstimmen; auch müßte der Methoxylgehalt des genuinen Lignins eine konstante Größe sein. Von diesen drei Bedingungen trifft höchstwahrscheinlich keine einzige zu. Man pflegt deshalb meistens auf eine Umrechnung des gefundenen Methoxylgehaltes auf den Ligningehalt zu

<sup>1)</sup> E. HÄGGLUND und B. SUNDRÖS, *Bio. Z.* **146**, 222 (1924).

verzichten; die Methylzahl oder besser die Methoxylzahl kann auch an sich als zahlenmäßige Angabe für den Verholungsgrad betrachtet werden. Immerhin könnte man aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial einen Umrechnungsfaktor von etwa 6 als häufig brauchbar ableiten, wenn es sich um Coniferenlignin, und von etwa 4,2, wenn es sich um Laubholzlignin handelt.

Anstatt der Methoxylzahlen finden sich in der Literatur an vielen Stellen Methylzahlen angegeben. Solche Angaben sind jedoch in formaler Hinsicht zu beanstanden und können überdies Mißverständnisse veranlassen.

Eine zweite indirekte Methode der Ligninbestimmung gründet sich auf die Fähigkeit des Lignins, bei Gegenwart von starker Salzsäure mit Phloroglucin zu reagieren. Diese Reaktion hat uns als Farbreaktion bereits im I. Kapitel beschäftigt. Es hat sich nun herausgestellt, daß die Erscheinung der quantitativen Messung zugänglich ist, indem beim Zusammenbringen von Phloroglucin und ligninhaltigen Membranen in Gegenwart von Salzsäure eine Kondensation der reagierenden Substanzen erfolgt. Wenn man nun ligninhaltige Substanzen bei Gegenwart von Salzsäure mit Phloroglucinlösungen von bekannter Stärke zusammenbringt, so wird Phloroglucin verbraucht, und durch die Feststellung der Menge des verbrauchten Phloroglucins kann man auf die vorhandene Ligninmenge schließen. Voraussetzung hierfür ist zunächst nur, daß die verbrauchte Phloroglucinmenge der Menge des vorhandenen Lignins jeweils proportional sei. Unter dieser Voraussetzung wird die Methode zurückgeführt auf die Aufgabe, in einer gegebenen Lösung das Phloroglucin quantitativ zu bestimmen.

Diese Aufgabe kann volumetrisch oder gravimetrisch in verschiedener Weise gelöst werden. Man kann nach dem Vorgange von CROSS, BEVAN und BRIGGS<sup>1)</sup> so verfahren, daß man die Phloroglucinlösung gegen Formaldehyd oder gegen Furfurol einstellt und nach Durchführung der Umsetzung das unverbrauchte Phloroglucin in der gleichen Weise zurücktitriert. Zur Feststellung des Endpunktes dient Zeitungspapier als Indicator, welches beim Befeuchten mit Salzsäure schon von geringen Mengen Phloroglucin rot gefärbt werden soll. Man kann auch nach VOTOČEK und POTMĚŠIL<sup>2)</sup> das Phloroglucin gravimetrisch bestimmen, indem man es als Furfurol-Phloroglucid fällt und wägt. Hierbei muß man die von den Autoren ermittelten Bedingungen genau einhalten, Bedingungen, welche sich besonders auf die Konzentration des Phloroglucins, des Furfurols und der Salzsäure beziehen.

Bei Versuchen mit M. NEUMANN<sup>3)</sup> fand ich, daß die Bestimmung des

<sup>1)</sup> B. 40, 3119 (1907); Papier-Ztg. 32, 4113, 4479 (1907) und Hauptvers.-Ber. d. Vereins d. Zellstoff- und Papierchemiker, 47 (1907).

<sup>2)</sup> B. 49, 1185 (1916). <sup>3)</sup> Diss. Brünn (1925).



Phloroglucins mit Formaldehyd oder Furfurol bei Gegenwart löslicher Ligninsubstanzen keine richtigen Werte liefert; solche gelöste Ligninstoffe vermögen nämlich selbst Formaldehyd oder Furfurol zu verbrauchen. Eine brauchbare und praktische Methode fanden wir in der Titration der Phloroglucinlösungen mit Lösungen von diazotiertem p-Nitranilin<sup>1)</sup>; die Diazolösung liefert mit Phloroglucin einen roten Farbstoff, und innerhalb des Bereiches von 0,08—0,20 g Phloroglucin in 100 ccm Flüssigkeit ist der Verbrauch an Diazolösung dem Verbrauch an Phloroglucin genau proportional.

Zu den Bestimmungen sind erforderlich konzentrierte reine Salzsäure, eine Phloroglucinlösung, erhalten durch Auflösen von genau 6 g Phloroglucin in Alkohol und Auffüllen mit Wasser auf genau 100 ccm, sowie eine Diazolösung, erhalten durch Diazotierung von 7 g p-Nitranilin und Auffüllen der Diazolösung auf 1 Liter.

Zur Ausführung der Bestimmung wägt man 0,3—1,0 g Substanz ab; die Einwage wird vorteilhaft so bemessen, daß etwa 15% des zugesetzten Phloroglucins bei der Reaktion verbraucht werden. Die Einwage wird in ein Schüttelgefäß von 500 ccm Inhalt, welches mit einer Marke versehen ist, gebracht, daselbst mit 10 ccm der Phloroglucinlösung und 40 ccm Salzsäure übergossen, eine Stunde in der Maschine geschüttelt und sodann mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Es empfiehlt sich, gleichzeitig eine Serie von Bestimmungen durchzuführen und mit der Titerstellung in der Weise zu verbinden, daß man in jeder Serie einen Blindversuch anstellt. Zu diesem Zwecke bringt man 10 ccm der Phloroglucinlösung und 40 ccm Salzsäure in eine Schüttelflasche und verfährt sonst wie eben beschrieben.

Zur Titerstellung der Diazolösung entnimmt man dem Blindversuch zunächst 50 ccm, bringt sie in einen geräumigen Kolben, versetzt mit 2 g Natriumbicarbonat und 5 g Kochsalz und fügt Diazolösung hinzu. Es bildet sich alsbald ein flockiger, roter Niederschlag. Zur Bestimmung des Endpunktes der Titration entnimmt man dem Titiergefäße eine kleine Probe, filtriert in eine Epruvette, fügt einige Tropfen Diazolösung sowie etwas Natriumacetat hinzu und beobachtet, ob nach einigen Minuten noch eine Rotfärbung oder gar ein Niederschlag auftritt. Sobald dies nicht mehr der Fall ist, ist die Titration beendet. Dieser Versuch gilt als Vorversuch. Zum Hauptversuche bereitet man 200 ccm wie eben beschrieben vor, setzt ohne weiteres die 4 fache Menge der beim Vorversuch verbrauchten Diazolösung hinzu, läßt etwa 10 Minuten stehen und bestimmt sodann in 2—3 Versuchen den Endpunkt der Titration. Dies gelingt auf 1—2 Tropfen genau. Das Ergebnis des Hauptversuches der Titerstellung werde als „Hauptversuch A“ bezeichnet.

<sup>1)</sup> Vgl. H. TH. BUCHERER, Z. Ang. **20**, 877; SCHWALBE, Z. Ang. **20**, 1098 (1907).

In genau der gleichen Weise verfährt man nunmehr bei der Titration der Lösungen, welche mit phloroglucinverbrauchenden Materialien in Berührung waren. Das hierbei erzielte Resultat, ausgedrückt in ccm Diazolösung, welche bei den betreffenden Hauptversuchen verbraucht wurden, sei „Hauptversuch B“ genannt.

Die Berechnung der von der jeweiligen Einwage verbrauchten Phloroglucinmenge gestaltet sich dann wie folgt:

Verbrauchte Phloroglucinmenge = (Hauptversuch A — Hauptversuch B)  $\times$  2,5  $\times$  Phloroglucinfaktor.

Hierbei bedeutet der Phloroglucinfaktor diejenige Phloroglucinmenge, welche bei der Titerstellung der Diazolösung einem ccm derselben entsprach. Will man die Phloroglucinzahl, d. h. den Phloroglucinverbrauch in % der Einwage angeben, so hat man nur die Phloroglucinmenge durch die Einwage zu dividieren.

Eine dritte indirekte Methode zur Feststellung des Ligningehaltes ergibt die Bestimmung der sogenannten Chlorzahl<sup>1)</sup>. Genuines Lignin vermag Chlor in beträchtlicher Menge zu binden, und in der Ermittlung dieser gebundenen Chlormenge liegt ein Weg zur quantitativen Bestimmung des Lignins. Zur Durchführung der Bestimmung bringt man eine passende Einwage in das von WAENTIG und KERENYI empfohlene gewogene Gefäß und tariert Gefäß samt Einwage aus. Hernach wird ein langsamer Strom von trockenem Chlorgas durch das Gefäß durchgeleitet, bis nur mehr eine unbedeutende Gewichtszunahme festzustellen ist. Dies ist nach mehreren Stunden der Fall. Man entfernt nunmehr das überschüssige Chlor durch einen langsamen trockenen Luftstrom, wägt aus und hat mit der Differenz des zuletzt festgestellten und des ursprünglichen Gewichtes die Chlorzahl des Materials festgestellt. Bei Hölzern erhält man durch Multiplikation der Chlorzahl mit dem Faktor 0,71 den Ligningehalt. Dieser Faktor ist unter Zugrundelegung der Chlorzahl 140, welche dem Salzsäurelignin zukommt, sowie der Menge des letzteren berechnet.

Eine vierte indirekte Methode beruht auf der Tatsache, daß genuines Lignin bei der Einwirkung von Salpetersäure zur Entstehung gasförmiger Stickoxyde Anlaß gibt. Diese Reduktionsprodukte der Salpetersäure können aufgefangen und bestimmt werden. Zur Ausführung der Bestimmung<sup>2)</sup> ist ein komplizierter Apparat nötig, die Feststellung der Menge der gebildeten Stickoxyde erfolgt durch Titration mit Permanganat, die Umrechnung auf Lignin natürlich gleichfalls empirisch. Die Methode wird gelegentlich zur Untersuchung von Holzzellstoffen herangezogen. Die zugrundeliegende Erscheinung ist in einem anderen Zusammenhang von Interesse (vgl. hierüber Kap. 10).

<sup>1)</sup> P. WAENTIG und W. GIERISCH, Z. Ang. 32, 173 (1914); P. WAENTIG und E. KERENYI, Papierfabr. 18, 1920 (1920).

<sup>2)</sup> Vgl. F. SEIDEL, Diss. Dresden (1907).

Bei der Destillation von Hölzern, welche mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert wurden, findet man Essigsäure; eine Ausführungsform dieser Destillation, welche eine quantitative Bestimmung gestattet, hat SCHORGER<sup>1)</sup> angegeben. Auf die Menge des Lignins kann man jedoch aus diesen Zahlen keinen Schluß ziehen, besonders da Harthölzer unverhältnismäßig mehr Essigsäure liefern als Nadelhölzer.

Es sei noch eine ganz kürzlich von M. M. MEHTA<sup>2)</sup> publizierte Mikrobestimmungsmethode des Lignins auf colorimetrischem Wege angeführt. Eine Lösung von Phosphor-Wolfram- und Phosphor-Molybdänsäure in Phosphorsäure gibt mit Spuren von Lignin in soda-alkalischer Lösung eine tiefe Blaufärbung. Das Reagens wurde nach den Angaben von FOLIN und DENIS<sup>3)</sup> bereitet, welche sich seiner zur colorimetrischen Bestimmung des Tyrosins bedienten. Unter Zuhilfenahme der Färbungen, welche eine Ligninlösung bekannten Gehaltes mit dem Reagens gab, konnten 1,0—0,01 mg Lignin bestimmt werden.

Bei den einzelnen indirekten Methoden ist bereits hervorgehoben worden, daß die Auswertung der mit ihrer Hilfe gewonnenen Resultate durch verschiedene Fehlerquellen erschwert ist. Die Umrechnung der Ergebnisse der indirekten Methoden auf den Ligningehalt wird in einfachster Weise erreicht, wenn man im Besitze eines Faktors ist, der durch Multiplikation mit dem unmittelbaren Resultate der betreffenden indirekten Methode den Ligningehalt ergibt. Zur Feststellung des Faktors muß man gegenwärtig in jedem Falle so vorgehen, daß man den auf direktem Wege festgestellten Ligningehalt durch die Menge des Reaktionspartners, welcher in einem Standardversuch nach der betreffenden Methode entsteht oder verschwindet, dividiert. Diese Verhältniszahl stellt dann den gesuchten Faktor dar. Diesem Vorgange liegt die Annahme quantitativer und stöchiometrischer Umsetzung zugrunde; die allgemeine Kritik dieses Verfahrens — ein anderes ist heute nicht möglich — ist in dem speziellen Falle der indirekten Bestimmung mit Hilfe der Methoxylzahl bereits gegeben worden.

Bei der Isolierung des genuinen Lignins geben die Resultate der quantitativen Bestimmungsmethoden wichtige Anhaltspunkte. Wenn die Ausbeuten allzusehr über die quantitativ ermittelten Mengen an Lignin hinauswachsen oder wenn sie allzusehr hinter ihnen zurückbleiben, dann besteht die Gefahr, daß unkontrollierbare Einflüsse sich geltend gemacht haben und daß in einem oder in mehreren der 5 Punkte von Abschnitt I des vorigen Kapitels etwas nicht stimmt. Präparate, die nur in schlechter Ausbeute oder auch in allzu hohem Betrage gewonnen wurden, werden bei Bildung von Mittelwerten oder bei Anstellung von Vergleichen daher am besten nicht berücksichtigt.

<sup>1)</sup> J. Ind. Eng. Chem. **9**, 560 (1917).

<sup>2)</sup> Bio. J. **19**, 958 (1925).    <sup>3)</sup> J. Biol. Chem. **12**, 239 (1912).

## 2. Elementarzusammensetzung, physikalische Charakteristik, einzelne Substituenten der Lignine.

Damit die Elementaranalyse eines Stoffes wertvolle Aufschlüsse über seine Zusammensetzung liefere, ist es notwendig, daß derselbe rein und einheitlich sei. Die Feststellung dieser beiden Eigenschaften ist bei Substanzen mit scharf definierten physikalischen Konstanten sehr leicht. Im Falle der nach den Ausführungen des 2. Kap. gewonnenen Ligninpräparate, oder kurz „Lignine“, ist es aber derzeit sehr schwer, über diese beiden Punkte sachlich begründete Aussagen zu machen. Auch haben die Analysen der einzelnen Lignine nicht immer Ergebnisse geliefert, welche untereinander gut übereinstimmten. Dies gilt nicht nur für die verschiedenen Lignine, bei denen ja die Unterschiede in der Zusammensetzung wenigstens zum Teil von vornherein klar sind, sondern auch für jedes einzelne Ligninpräparat. Nicht allzu beträchtliche Variationen in der Gewinnungsweise, in der Nachbehandlung oder im Ausgangsmaterial haben da in der Hand verschiedener Experimentatoren oftmals beträchtliche Verschiedenheiten in den Resultaten verursacht.

Bei der kritischen Beurteilung der bekanntgewordenen Analysendaten ist die Frage nach der Reinheit oder Einheitlichkeit des analysierten Lignins vorläufig kaum zu beantworten; dasselbe gilt für die Frage nach der Übereinstimmung mit dem genuinen Lignin, die in diesem Zusammenhange überhaupt von beinahe untergeordnetem Interesse ist. Im Falle der Ligninsulfonsäuren ist in letzterer Beziehung von vornherein klar, daß sich dieses Ligninpräparat von dem genuinen Lignin durch seinen Schwefelgehalt unterscheidet. Im Falle der Ligninsäuren ist wenigstens wahrscheinlich, daß ein Mehrbesitz an Hydroxylgruppen einen Unterschied ausmacht. Man muß sich daher zunächst damit begnügen, eine Sichtung des Analysenmaterials so vorzunehmen, daß man an die zur Analyse bestimmten Präparate gewisse Forderungen in bezug auf Aschengehalt, mechanische und gelegentliche Verunreinigungen stellt. Wenn der Aschengehalt die Grenze von 2—3% überschreitet, so ist seine rechnerische Eliminierung nicht mehr ohne weiteres möglich. Unkontrollierbare Zersetzungen der Aschenbestandteile sowie das Zurückhalten von Kohlensäure durch dieselben können dann alle Werte der Analyse ungünstig beeinflussen. Bei Bildung von Mittelwerten, bei Vergleichen quantitativer Art soll daher ein Aschengehalt über 3% ausschließende Kraft besitzen. Ferner kann verlangt werden, daß die Ligninpräparate frei von Cellulose seien. Sofern die Cellulose mechanisch beigemischt ist, läßt sich ihre Anwesenheit durch die Jodprobe unter dem Mikroskop wohl erkennen. Allein die Anwesenheit von Cellulose bleibt unentdeckt, wenn kein völlig aufgeschlossenes

Material vorliegt. In diesem Falle kann die Elementaranalyse vielleicht einen Hinweis geben. Bei verschiedenen Ligninpräparaten findet sich auch die Angabe, daß sie Pentosan enthalten. Zum Zwecke der Pentosanbestimmung bedient man sich der Methode von TOLLENS und KRÖBER<sup>1)</sup>; die Substanz wird mit Salzsäure von 13% am absteigenden Kühler destilliert, wodurch die anwesenden Pentosane zunächst in Pentosen übergeführt und diese weiterhin in flüchtiges Furfurol verwandelt werden. Im Destillat wird das Furfurol mit Hilfe von Phloroglucin ausgefällt, und aus der Menge des ausgewogenen Phloroglucides kann man dann mit Hilfe von Tabellen Pentosanwerte errechnen. Indes geben außer Furfurol auch Methylfurfurol und Oxy-methylfurfurol Phloroglucide<sup>2)</sup>, und wenn sich bei der Bestimmung die genannten, gleichfalls flüchtigen Verbindungen gebildet haben, so können hieraus offenbar Fehler entstehen. Aus der Menge eines Phloroglucidniederschlages darf man also nicht ohne weiteres Pentosanwerte errechnen. Aber auch wenn das reine Furfurolphloroglucid isoliert und gewogen wird, scheint mir die Umrechnung auf Pentosan nicht ohne weiteres statthaft zu sein. Es besteht vielmehr die Möglichkeit, daß insbesondere beim Aufschluß mit hochkonzentrierter Salzsäure gebildetes Furfurol als solches, bzw. in Form eines Kondensationsproduktes, in der Substanz enthalten sei. Es ist auffällig, daß die WILLSTÄTTER-Lignine besonders hohe Pentosanwerte geben. Bei diesem Lignin scheint es schwierig zu sein, bei den üblichen Darstellungsweisen Präparate mit weniger als 4—5% Pentosan zu erzielen. Auch dieser Umstand ist zu berücksichtigen.

Hier muß noch auf folgendes hingewiesen werden. Die obigen Ausführungen und Bedenken beziehen sich alle auf die Vorgeschichte des Ligninpräparates, dessen wirklicher oder scheinbarer Pentosangehalt bestimmt werden soll. Die Frage, ob nicht das Lignin selbst unter den Bedingungen der Pentosanbestimmung verändert oder zerstört wird, ist hierbei noch gar nicht berührt worden. Sie scheint im allgemeinen gar nicht gestellt worden zu sein. Indes hat sich gezeigt, daß WILLSTÄTTER-Lignin bei längerem Kochen mit Salzsäure weitgehend zerstört wird; mehr als die Hälfte des ursprünglichen Gewichtes kann aufgelöst und zu einem Teile als Zucker nachgewiesen werden. Näheres hierüber bringt Abschnitt I des 6. Kapitels. Auch beim Phenollignin ergaben Versuche mit L. BETTELHEIM, daß dieses unter den Bedingungen der Bestimmung von TOLLENS und KRÖBER zu rund 40% zerstört wird,

---

<sup>1)</sup> Journ. f. Landwirtschaft, 370 (1900).

<sup>2)</sup> Vgl. die Arbeiten über Pentosanbestimmung von F. W. KLINGSTEDT, Fr. 66, 129 (1925) und W. GIERISCH, Cell. 6, 61, 81 (1925); diese werden im 7. Kap. besprochen.

wobei die erhaltene Menge Phloroglucid auf 1—2% Pentosan im Ausgangsmaterial schließen ließ.

Pentosane, ermittelt nach TOLLENS und KRÖBER, sind jedenfalls nur in bestimmten Ligninen und auch in diesen nur in geringem Grade festgestellt worden; im 7. Kapitel wird gezeigt, inwieweit ein Gehalt an Pentosan die Resultate der Elementaranalyse beeinflusst.

In Ligninsulfonsäuren sind Pentosane fast nie nachgewiesen worden. Die in ihnen enthaltenen Sulfonsäuregruppen sind chemisch gebunden. Die experimentelle Eliminierung dieser Gruppen ist schwierig; sie kann jedenfalls nicht ohne weitgehende Beeinflussung des Grundkomplexes vorgenommen werden. Für Vergleichszwecke muß daher die Eliminierung durch die Rechnung vorgenommen werden, eine Aufgabe, auf die noch eingegangen wird.

Im folgenden sollen die in der Literatur enthaltenen analytischen Daten für jedes einzelne Ligninpräparat der Literatur tabellarisch zusammengefaßt werden. Soweit nicht anders bemerkt, sind hierbei die prozentischen Ergebnisse der Elementaranalyse auf wasser- und aschereie Substanz bezogen; ebenso sind in der Literatur etwa angegebene Methylzahlen einheitlich in Prozenten Methoxyl ausgedrückt. Weiters ist vermerkt, ob in dem Präparat Pentosan nachgewiesen wurde und in welcher Menge.

Die Tabelle 5 enthält die auf das Schwefelsäurelignin bezüglichen Daten.

Tabelle 5.

Nr.	Ausgangsmaterial	C	H	OCH <sub>3</sub>	Bemerkung	Autor
1	Fichtenholz	66,67	5,49	14,47	—	P. KLASON <sup>1)</sup>
2	Tannenholz	64,86	4,86	16,40	—	J. KÖNIG <sup>2)</sup>
3	„			13,95	—	J. KÖNIG u. RUMP <sup>3)</sup>
4	Buchenholz	65,08	4,97	17,40	—	J. KÖNIG
5	Fichtenholz	63,97	5,32		1,7% Pentosan	P. KLASON <sup>4)</sup>

Zahlreicher sind die Analysen des Salzsäurelignins. In der folgenden Tabelle 6 sind die auf das Lignin nach WILLSTÄTTER bezüglichen Daten zusammengestellt.

Nr. 5 dieser Tabelle bezieht sich auf einen Holzverzuckerungsrückstand der Goldschmidt A. G. in Essen. Nr. 7. bezieht sich auf aschen-, chlor- und stickstofffreie Substanz; der Chlorgehalt betrug 0,41, der Stickstoffgehalt 0,11%.

Von der Zusammensetzung der WILLSTÄTTER-Lignine unterscheiden sich sehr diejenigen Rückstände pflanzlicher Membranen, welche durch

<sup>1)</sup> Beiträge S. 27.

<sup>2)</sup> Papier-Ztg. (1912) 2899.

<sup>3)</sup> Z. N. G., 28, 177 (1914).

<sup>4)</sup> Cell. 4, 81 (1923).

Tabelle 6.

Nr.	Ausgangsmaterial	C	H	OCH <sub>3</sub>	Asche	Pentosan	Autor
1	Tannenholz	62,62	5,24				J. KÖNIG und RUMP <sup>1)</sup>
2	Buchenholz	60,95	6,20				J. KÖNIG und RUMP
3	Fichtenholz	65,47	5,47	14,39			E. HÄGGLUND <sup>2)</sup>
4	„	62,10	6,60	14,65	2,34		E. HEUSER, R. SCHMIDT, L. GUNKEL <sup>3)</sup>
5	„	64,79	5,68	13,1	2,58		F. FISCHER und H. SCHRADER <sup>4)</sup>
6	„	60,6	4,5	12,6	3,3		F. FISCHER und H. SCHRADER <sup>5)</sup>
7	„	62,7	5,17	13,6	3,33		F. FISCHER und H. SCHRADER <sup>6)</sup>
8	„	63,41	5,98	14,19	7,4—8	pentosanfrei	A. PICTET und M. GAULIS <sup>7)</sup>
9	„	64,57	5,39	14,67	0,31	4,92	E. HÄGGLUND <sup>8)</sup>
10	Aspenholz	64,47	5,96	14,49	2,1	2,75	E. HEUSER und BRÖTZ <sup>9)</sup>
11	Fichtenholz	58,93	6,09	11,60	0,36	12,90	K. KÜRSCHNER <sup>10)</sup>

6 stündiges Dämpfen des Materials mit Salzsäure von 1% unter 5 Atmosphären Druck erhalten werden. J. KÖNIG und E. RUMP, welche sich

Tabelle 7.

Material	C	H	OCH <sub>3</sub>	Asche
Weizenkleie . . . . .	70,03	7,42	2,03	2,22
Roggenkleie . . . . .	69,28	7,80	1,88	1,16
Tannenholz . . . . .	68,65	5,07	14,18	0,57
Buchenholz . . . . .	68,84	4,93	16,26	1,14
Weizenstroh . . . . .	67,43	5,62	11,19	9,79
Gras, jung . . . . .	71,35	7,58	1,75	10,04
Gras vor der Blüte . . . . .	71,35	7,58	—	10,08
Gras in der Blüte . . . . .	70,27	6,52	6,84	8,00
Klee vor der Blüte . . . . .	67,31	6,37	—	1,90
Klee in der Blüte . . . . .	68,80	5,81	6,45	4,20
Flachs . . . . .	68,66	5,85	2,62	0,95
Hanf . . . . .	69,13	4,10	3,69	3,16
Flachs (Neuseeland) . . . . .	69,05	5,07	8,79	1,02
Äpfelschalen . . . . .	69,05	6,68	1,41	0,83
Isländ. Moos . . . . .	68,67	4,63	2,40	7,96
Tannenrinde . . . . .	68,60	4,78	6,67	5,36
Buchenrinde . . . . .	68,53	5,52	11,09	2,30
Kartoffelschalen . . . . .	69,23	6,47	8,11	10,62

<sup>1)</sup> l. c.      <sup>2)</sup> Ark. f. Kemi 7, 1 (1918); C. 1919, III, 186.

<sup>3)</sup> Cell. 2, 83, 85 (1921).      <sup>4)</sup> Abh. Kohle 5, 106 (1922).

<sup>5)</sup> Abh. Kohle 5, 311 (1922).      <sup>6)</sup> Abh. Kohle 5, 106 (1922).

<sup>7)</sup> Helv. 6, 627 (1923).      <sup>8)</sup> Cell. 4, 73 (1923).

<sup>9)</sup> Papierfabr. 23, Sonderheft 69.

<sup>10)</sup> Zur Chemie der Ligninkörper S. 34, Stuttgart 1925.

dieser Aufschlußmethode bedienten, haben eine sehr große Anzahl solcher Rückstände analysiert. Diese Rückstände erwiesen sich als frei von Cellulose. Über ihre Elementarzusammensetzung unterrichtet Tabelle 7.

Die durch alkalischen Aufschluß gewonnenen Ligninpräparate, die Alkalilignine oder Ligninsäuren, sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Nr.	Material	C	H	OCH <sub>3</sub>	Autor	Anmerkung
1	Buchenholz	61,39	5,38		G. LANGE <sup>1)</sup>	Nr. 1—8 geben Mittelwerte von je 2 Analysen an.
2	Eichenholz	60,85	5,42		„	
3	Buchenholz	61,48	5,48		„	
4	Eichenholz	61,61	5,47		„	
5	Tannenholz	61,28	4,95		„	
6	Buchenholz	59,04	5,37		„	
7	Eichenholz	58,83	5,15		„	
8	Tannenholz	60,51	5,22	13,55	„	
9	Flachs	63,90	5,80	14,90	J. POWELL und H. WHITTAKER <sup>3)</sup>	Methoxylbestimmung von v. Fellenberg <sup>2)</sup>
10	Kiefernholz	62,02	6,34	15,50	H. PRINGSHEIM u. W. FUCHS <sup>4)</sup>	Enthält 5,35% Pentosan
11	Winterroggenstroh	62,85	5,62	14,85	E. BECKMANN, O. LIESCHE, F. LEHMANN <sup>5)</sup>	
12	„	62,32	5,72	15,42	„	Nr. 17—20 sind Präparate aus Schwarzlauge, welche Asche und Pentosan enthalten.
13	„	61,80	5,45	15,71	„	
14	„	62,62	5,78	15,81	„	
15	„	63,01	5,62	14,34	„	
16	Stroh	64,80	6,16		F. PASCHKE <sup>6)</sup>	
17	$\alpha$ -Lignin	65,81	5,64	15,45	B. HOLMBERG und T. WINTZELL <sup>7)</sup>	
18	$\lambda$ -Lignin	67,05	6,21	14,16	„	
19	$\alpha$ -Lignin	63,4	5,1	10,7	O. ANDERZÉN und B. HOLMBERG <sup>8)</sup>	
20	$\lambda$ -Lignin	66,5	5,8	12,3	„	

Nr. 1 und 2 der Tabelle sind Präparate, welche durch Kalischmelze von Holz bei etwa 180° erhalten wurden. Diese Präparate ließen sich durch Alkohol zerlegen. Nr. 3—5 betreffen die in Alkohol löslichen Substanzen, Nr. 6—8 die unlöslichen. Die in Alkohol unlöslichen Präparate lassen sich durch wiederholtes Umfällen aus alkalischer Lösung wenigstens zum Teil in alkohollösliche Präparate verwandeln. Die Präparate Nr. 11—15 verdanken verschiedenen Darstellungsweisen ihre Entstehung. Nr. 11 stammt aus einem Aufschluß mit Natronlauge von

1) H. 14, 15, 2 (1890).

2) Bio. Z. 85, 45 (1918).

3) Soc. 125, 357 (1924).

4) B. 56, 2095 (1923).

5) Z. Ang. 34, 285 (1925).

6) Wochenbl. f. Papierfabr. 51, 2322 (1920).

7) B. 54, 2417 (1921).

8) B. 56, 2044 (1923).



1,5% und wurde aus der Aufschlußblauge durch Kochen mit Säuren gewonnen. Im Falle von Präparat Nr. 12 war bei gleichem Arbeitsgang vor der Fällung mit Säure das Xylan mit Äthylalohol ausgefällt worden. Das gleiche war bei Nr. 13 der Fall; hier war ferner die Fällung mit Säure in der Kälte geschehen. Nr. 14 wurde mit Hilfe von methylalkoholischer, Nr. 15 mit Hilfe von äthylalkoholischer Lauge gewonnen. Nr. 16 ist das Präparat, welches durch Aufschluß von Stroh mittels Soda erhalten wurde. Die Präparate Nr. 17—20, welche aus Schwarzlaugen stammen, weichen von den anderen Präparaten der Tabelle in ihrer Elementarzusammensetzung stärker ab. Hier machen sich wohl die brutaleren Bedingungen des technischen Aufschlusses geltend.

Die Arbeitsbedingungen sind überhaupt auf die Zusammensetzung des erhaltenen Alkalilignins von größtem Einfluß. Es scheint, daß man durch Variierung der Arbeitsbedingungen unter Umständen zu ganz verschiedenen Präparaten gelangt. Eine Illustration hierzu bietet die Tabelle 9, deren Daten sämtlich einer Arbeit von E. BECKMANN, O. LIESCHE und F. LEHMANN<sup>1)</sup> entnommen sind.

Tabelle 9.

Nr.	Material	C.	H	OCH <sub>3</sub>	Asche	Bedingungen des Aufschlusses
1	Fichtenholz	62,77	5,46	10,35		48 Stunden in der Kälte
2	„	65,58	5,52	19,16		6 „ bei 9 Atmosphären
3	Roggenstroh	56,56	6,33	12,64		48 „ in der Kälte
4	„	60,28	6,40	13,84		6 „ bei 3 Atmosphären
5	„ (ganz jung)	58,51	7,31	5,44	3,94	6 „ unter Rückfluß kochen
6	„ (reif)	58,75	5,76	16,89	9,68	6 „ „ „
7	Reisstroh	51,74	5,97	9,87	41,44	48 „ in der Kälte
8	„	51,05	5,99	9,23	2,88	48 „ „ „ „
9	Ahorn	62,40	5,55	14,11	0,34	6 „ unter Rückfluß kochen

Das Präparat Nr. 8 wurde aus dem Reisstroh nach Entfernen der Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure von 40 % erhalten.

Die Tabelle zeigt große Unterschiede. Durch die Einwirkung von Alkali auf bereits gebildetes Alkalilignin können diese Unterschiede nicht erklärt werden; denn als die Autoren 4 Proben eines Lignins, welches aus Stroh durch Aufschluß mit kalter methylalkoholischer Lauge gewonnen worden war, in Natronlauge von 1,5% lösten und diese Lösungen den steigend verschärften Bedingungen von 5 Aufschlüssen unterwarfen, ergab sich folgendes: Die wiedergewonnenen Präparate zeigten zwar alle dunklere Färbung, jedoch keine Veränderung in Elementarzusammensetzung und Methoxylgehalt.

Freilich sind die Präparate der Tabelle 9 jeweils nur in schlechter Ausbeute gewonnen worden; man wird sich daher nicht leicht zu all-

<sup>1)</sup> Bio. Z. 139, 491 (1923).

gemeinen Schlüssen aus der Tabelle entschließen können. Auch haben POWELL und WHITTAKER Lignin durch alkalischen Aufschluß von Flachs in einer Ausbeute von 20—22% gewonnen; als sie ihr Präparat in Aceton lösten und durch fraktionierte Fällung mit Salzsäure in 4 Anteilen zerlegten, fanden sich keinerlei analytische Unterschiede zwischen diesen 4 Präparaten. Letztere stimmten vielmehr mit dem Ausgangspräparate, Nr. 9 der Tabelle 8, überein.

P. KLASON<sup>1)</sup> konnte durch Kochen von Holz mit Alkohol und Schwefelsäure oder Salzsäure „Lignin in isolierter Form“ darstellen. Das Präparat wurde aus der alkoholischen Lösung mit Wasser ausgefällt. Die Analyse lieferte „nach genügender Reinigung von Harz und Fett“ die Werte 64,86% C, 5,66% H, 29,48% O und 15,25% OCH<sub>3</sub>. Ein ähnliches Präparat muß auch GRÜSS<sup>2)</sup> in Händen gehabt haben. Das neuerlich hergestellte „Primärlignin“ lieferte im Mittel der zahlreichen Analysen von A. FRIEDRICH und J. DIWALD<sup>3)</sup> die Werte 64,2% C, 6,5% H, 20,9% OCH<sub>3</sub>.

Ein aus Ahorn mittels Eisessig bei 100° gewonnenes Lignin<sup>4)</sup> hatte die Zusammensetzung 61,96% C, 5,78% H und 12,78% OCH<sub>3</sub>.

Nahe verwandt mit den Alkaliligninen ist vielleicht das Phenollignin. Ein Präparat aus Fichtenholz lieferte bei der Analyse die Werte 64—65% C, etwa 5% H und 12,1% OCH<sub>3</sub><sup>5a)</sup>.

Die aus den Ablaugen der Sulfitzellstofffabrikation zu gewinnenden Ligninsulfonsäuren unterscheiden sich von allen bisher besprochenen Ligninpräparaten durch ihren Gehalt an Schwefel. Eine Anzahl neuerer Analysen ist in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10<sup>5)</sup>.

Nr.	Material	C	H	OCH <sub>3</sub>	S	Metall	Autor
1	Fichtenholz	49,57	4,61	11,55	6,18	11,56 Ba	P. KLASON <sup>6)</sup>
2	„	51,39	4,89	10,91	5,51	9,20 Ba	M. HÖNIG u. J. SPITZER <sup>7)</sup>
3	„	49,92	4,90	11,27	6,01	10,38 Ba	„
4	„	49,39	4,75	11,15	6,39	10,81 Ba	„
5	„	47,41	4,96	2,95	6,46	11,29 Ba	„
6	„	57,78	5,49		4,44	0,65 Na	K. H. A. MELANDER <sup>8)</sup>
7	„	57,65	5,97		4,54	0,58 Na	„
8	„	58,37	5,69		4,80	0,77 Na	„
9	„	54,25	5,53		5,10	3,28 Na	„
10	„	55,37	5,47		4,41	3,78 Na	„
11	„	56,03	5,57		4,87	3,30 Na	„
12	„	45,15	3,30		5,09	11,18 Ba	F. KÖNIG <sup>9)</sup>
13	„	55,10	5,50	11,30	5,50		C. DORÉE u. L. HALL <sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> Beiträge, S. 12 (1911).

<sup>2)</sup> B. Bot. 41, 48 (1923).

<sup>3)</sup> M. 46, 31 (1925).

<sup>3a)</sup> A. HILLMER, l. c.

<sup>4)</sup> Bio. Z. 139, 491 (1923).

<sup>5)</sup> Ältere Analysen bei LINDSEY und TOLLENS, A. 267, 341 (1892); SEIDEL, Mitt. Techn. Gew. Mus. 7, 119 (1897); STREEB, Diss. Göttingen (1892).

<sup>6)</sup> Beiträge, S. 17.

<sup>7)</sup> M. 39, 435 (1917).

<sup>8)</sup> Cell. 2, 41 (1921).

<sup>9)</sup> Cell. 2, 105 (1921).

<sup>10)</sup> Soc. Ind. 43, 257 (1924).

Die Präparate Nr. 2—5 betreffen die Fraktionen von Ligninsulfonsäuren, welche M. HÖNIG und J. SPITZER nach den Angaben von Abschnitt 2 des vorigen Kapitels darstellten. Die von MELANDER aus verschiedenen Ablaugen mit Hilfe von Kochsalz ausgesalzene Produkte sind in den Beispielen Nr. 6—11 der Tabelle vertreten. Hierbei wurden aus dem Analysenmaterial dieses Autors unter Nr. 6—8 diejenigen Präparate von Ligninsulfonsäuren ausgewählt, welche wasserlöslich und frei von Kochsalz waren. Die Herstellung dieser Präparate erfolgte, indem Aussalzungsprodukte in Wasser zu etwa 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen Lösungen aufgelöst, mit Säure gefällt, in Alkohol gelöst und schließlich mit Äther niedergeschlagen wurden. Den freien Säuren blieben jedoch stets auch geringe Mengen ihrer Natriumsalze beigemischt. Die Nr. 9—11 sind die Analysen kochsalzfreier Natriumsalze von Ligninsulfonsäuren aus verschiedenen Ablaugen. Zu ihrer Gewinnung wurden Aussalzungsprodukte in wässrigen Lösungen von etwa 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Konzentration mit Salzsäure gefällt. Die Niederschläge bilden dann in der Hauptsache die Natriumsalze der von MELANDER so genannten a-Lignin-S-Säure, die freilich mit etwas freier Säure vermischt sind. Nr. 13 betrifft das Präparat von C. DORÉE und L. HALL.

Die Vermengung von freier Säure mit Sulfonat ist ein Übelstand, der sich bei Barium- und Calciumsalzen noch weit stärker fühlbar macht als bei den Präparaten MELANDERS. Es erscheint daher angezeigt, diesen Übelstand der im übrigen gut zugänglichen und vielfach untersuchten Präparate rechnerisch zu eliminieren<sup>1)</sup>. Dies geschieht am einfachsten, wenn auch nicht mit völliger Korrektheit, indem man den gesamten durch die Analyse ermittelten Gehalt an schwefliger Säure bzw. an Metallbisulfit in Abzug bringt und Zahlen für die Grundsubstanz berechnet. Man erhält die Werte der nachfolgenden Tabelle 11, deren fortlaufende Nummern sich mit denen von Tabelle 10 decken.

Tabelle 11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13
68,10	66,52	67,08	67,64	66,43	65,64	65,64	67,12	64,75	65,09	66,41	64,72
6,33	6,33	6,58	6,50	6,95	5,95	6,50	6,23	6,40	6,43	6,41	6,46
25,57	27,15	26,34	25,86	26,62	28,41	27,86	26,65	28,85	28,48	27,18	28,82
15,85	14,20	15,23	15,25								13,27

Die erste Zeile bezieht sich auf die Kohlenstoffgehalte, die zweite Zeile auf die Wasserstoffgehalte, die dritte Zeile auf die Sauerstoffgehalte und die vierte Zeile auf die Methoxylgehalte, die den Präparaten der Tabelle 10 in ihrem organischen Grundkomplex bei einer solchen

<sup>1)</sup> Zur Führung der Rechnung vgl. MELANDER, l. c.

Berechnung zukommen. Nr. 12 ist als völlig aus der Reihe fallend weggelassen. Die 12 angeführten Werte stimmen untereinander verhältnismäßig gut überein.

Alle Ligninpräparate der Literatur zeigen gemeinsame Züge hinsichtlich ihrer Reduktionskraft und hinsichtlich ihres Additionsvermögens. Insbesondere reduzieren sie alle Eisenchloridlösung, TOLLENS Silberlösung und FEHLINGS Lösung. Diese Eigenschaften sind bisher kaum systematisch und nur selten quantitativ untersucht worden. Für ein WILLSTÄTTER-Lignin gibt HÄGGLUND<sup>1)</sup> die Kupferzahl 7,9 an; als dieses Lignin durch viele Stunden mit hochkonzentrierter Salzsäure behandelt wurde, blieb die Kupferzahl unverändert, sie stieg jedoch auf 25,9, als das Präparat längere Zeit mit warmer verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Weitere Angaben über diese Dinge bringt Kap. 6, Abschnitt 1.

Auch Ligninsäure reduziert beim Erwärmen FEHLINGSche Lösung. Aus der gebildeten Menge Kupferoxydul schließen POWELL und WHITTAKER auf eine Aldehydgruppe in einem Molekül vom ungefähren Molekulargewicht 830. Ligninsulfonsäure besitzt gleichfalls beträchtliches Reduktionsvermögen. Z. B. gaben nach DORÉE und HALL<sup>2)</sup> 0,2913 g Ligninsulfonsäure 0,1000 g Kupferoxydul, entsprechend einer Kupferzahl von 30,5. Ein sorgfältig dialysiertes Präparat von Ligninsulfonsäure hatte dagegen nach eigener Beobachtung nur die Kupferzahl 2. Die Kupferzahl des „Primärlignins“ ergab sich einmal zu 19, ein anderes Mal zu 8,5.

Genuines Lignin vermag schweflige Säure zu addieren. Auf dieser Fähigkeit beruht ja der Sulfitkochprozeß. Das „Primärlignin“ gibt ein Additionsprodukt mit Natriumbisulfit. Aus den Untersuchungen von P. KLASON ergab sich, daß etwa 800 g Lignin 2 Mole schwefliger Säure unter Bildung von Ligninsulfonsäure zu binden vermögen. Weitere 2 Mole können noch außerdem locker gebunden werden. Eines von diesen beiden Molen ist so lose festgehalten, daß es sich wenigstens teilweise direkt mit Jod titrieren läßt. Das zweite Molekül ist etwas fester an den Lignin-komplex gekettet; beim Verdampfen der Lösung, beim Versetzen mit Chlorbarium sowie auch bei längerem Stehen an der Luft wird es indes gleichfalls größtenteils abgespalten. Ein Präparat von ligninsulfonsaurem Kalk vermochte nach KLASON unter den Bedingungen des Sulfitkochprozesses 14,2% Schwefeldioxyd locker zu binden.

Die Ligninpräparate addieren auch Halogene. Auch hier steht eine systematische und quantitative Untersuchung, welche alle Lignine der Literatur umfassen würde, noch aus. Für Alkalilignin gibt МЕНТА<sup>3)</sup> eine Jodzahl 139 an. Die Jodaddition von Ligninsulfonsäure hat

<sup>1)</sup> HÖNIG-Festschrift, S. 24 (1923).

<sup>2)</sup> l. c.      <sup>3)</sup> Bio. J. 19, 958 (1925).

KLASON studiert. Eine ca. 4%ige wässrige Lösung von ligninsulfonsaurem Baryt wurde mit n/10-Jodlösung auf 30—40° erwärmt, solange der Jodgehalt abnahm. Hierbei verschwand eine Jodmenge, welche 23,9% vom Gewichte des angewendeten Salzes betrug. Bariumsulfat bildete sich bei dem Vorgange nicht.

Es seien nunmehr die physikalischen Eigenschaften der Ligninpräparate der Literatur betrachtet. Wie schon im vorhergehenden gelegentlich, sollen hierbei Sammelnamen für die einzelnen Lignine verwendet werden. Schwefelsäurelignin, Salzsäurelignin, Ligninsäure, Ligninsulfonsäure bedeuten also Präparate nach Art der in den Tabellen 5, 6, 8 und 10 angeführten.

Tabelle 12 bringt eine Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse der Lignine. In ihr bedeutet das Zeichen — Unlöslichkeit, das Zeichen + Löslichkeit, die gleichzeitige Verwendung beider Zeichen teilweise Löslichkeit oder Schwerlöslichkeit.

Tabelle 12.

Nr.	Lösungsmittel	Salzsäurelignin	Ligninsäure	Ligninsulfonsäure	Phenollignin
1	Wasser . . . .	—	—	+	—
2	Alkalien in der Kälte . . . .	—	+	+	+
3	Mineralsäuren in der Kälte .	—	—	— +	—
4	Alkohol . . . .	—	— +	— +	+
5	Aceton . . . .	— +	+	— +	+
6	Äther . . . .	—	—	—	—
7	Benzol, Ligroin und ähnliche .	—	—	—	—
8	Phenol. . . .	— +	+	— +	+

Das „Primärlignin“ von A. FRIEDRICH und J. DIWALD ist in Alkohol, Chloroform, Aceton, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Essigsäureäthylester leicht löslich, unlöslich in Äther und Benzol. In basischen Lösungsmitteln, wie Pyridin, Chinolin, Anilin, sind manche Ligninpräparate löslich, andere wieder nicht. In sauren organischen Lösungsmitteln, wie Ameisensäure, Essigsäure, chlorierte Essigsäuren, sind die Ligninpräparate mehr oder weniger löslich; außer Trichloressigsäure sind oft auch Säurechloride gute Lösungsmittel. Auch Phenol ist ein Lösungsmittel für Lignine<sup>1)</sup>. Insbesondere Alkalilignin wird auch von wasserhaltigem Phenol nach eigener Beobachtung schon in der Kälte spielend leicht gelöst; Lignin WILLSTÄTTER ist in Phenol in der Kälte ganz unlöslich. Letzteres Lignin ist auch in kalten Alkalien zum Unterschiede von den anderen Ligninen, auch vom „Primärlignin“, unlöslich; in der Hitze und unter Druck ist es jedoch gleichfalls alkalilöslich.

<sup>1)</sup> Sehr Ausführliches über Löslichkeitsverhältnisse bei A. HILLMER, l. c.

Auch in Calciumbisulfidlösung ist Salzsäurelignin nur schwierig und mangelhaft löslich; bei Gegenwart von Cellulose soll es indes gut löslich sein<sup>1)</sup>).

Die einzelnen Ligninpräparate sind gelb bis braun in verschiedenen Nuancen je nach Entstehungsgeschichte und Feinheit der Verteilung. Diese Angabe bezieht sich vor allem auf den festen Zustand. Lösungen von Ligninpräparaten sind meist kräftig, goldgelb bis dunkelbraun, gefärbt.

Alle Ligninpräparate sind amorphe Substanzen von Kolloidcharakter. Eine Untersuchung der kolloidalen Eigenschaften steht noch aus. Auch die Untersuchung durch Röntgenspektren ist noch kaum in Angriff genommen. Eine gelegentlich auf meine Bitte durchgeführte Röntgenuntersuchung von ligninsulfonsaurem Kalk ergab ein negatives Resultat.

Für die Ermittlung des Molekulargewichtes der einzelnen Lignine bieten die Ergebnisse der Elementaranalysen den ersten Anhaltspunkt. Die Methoxylzahl, der Schwefelgehalt und der Metallgehalt gestatten eine Aussage darüber, welcher Wert als niedrigstes Molekulargewicht in Frage kommt. Der Methoxylgehalt deutet hierbei auf etwa 200, der Schwefelgehalt sowie der Metallgehalt deuten auf Molekulargewichte von 600—700 hin. Bei Ligninsäuren und Ligninsulfonsäuren können auch Ergebnisse von Titrationsen zu einem Schluß auf die Molekulargröße benutzt werden. Man erhält auf diese Weise Zahlen, welche um 400 herum liegen.

Eine sichere Entscheidung über die Größe des Molekulargewichtes kann indes nur mit Hilfe physikochemischer Methoden gefällt werden. Als solche kommen vor allem die ebullioskopische und kryoskopische Methode in Betracht. Ihre Anwendung ist nicht ganz einfach; um sie auszuwerten, muß man zunächst ein Bild über die möglichen Fehlerquellen haben. In allen Lösungsmitteln können angesichts des Kolloidcharakters der Präparate molare Assoziationen stattfinden, welche, mögen sie nun Änderungen im Dispersionsgrad oder in der Solvation bedeuten, zu unrichtigen Ergebnissen führen. Bei Bestimmungen des Molekulargewichtes von Säuren oder Salzen in wässriger Lösung kann weiters das Auftreten von elektrolytischer Dissoziation oder auch von Hydrolyse das Resultat fälschen. Durch die Nichtbeachtung dieser Verhältnisse ist der Wert älterer Molekulargewichtsbestimmungen sehr fraglich; solche wurden mit Salzen der Ligninsulfonsäure in wässrigen Lösungen angestellt und lieferten Werte zwischen 1000 und 6000<sup>2)</sup>.

Zur experimentellen Ausschaltung der angegebenen störenden Einflüsse ist es nötig, das Verhalten von Ligninpräparaten in den ver-

<sup>1)</sup> K. KÜRSCHNER, Brennstoffchemie **6**, 117 (1925).

<sup>2)</sup> Beiträge, S. 18 und Ark. f. Kemi **6**, Nr. 15, 13f.

schiedensten Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationen zu studieren. Zur Ermittlung des Molekulargewichtes nach den Methoden der Siedepunktserhöhung und der Gefrierpunktserniedrigung müssen dann einzelne Lösungsmittel ausgewählt und insbesondere jene Konzentrationsbereiche herangezogen werden, innerhalb deren die Erniedrigungen des Gefrierpunktes bzw. die Erhöhungen des Siedepunktes der Konzentration der gelösten Substanz proportional sind.

E. BECKMANN und O. LIESCHE<sup>1)</sup> haben umfangreiche und exakte Untersuchungen über das Molekulargewicht einer Ligninsäure nach Art von Nr. 15 der Tabelle 8 angestellt. Sie fanden insbesondere die Lösungen dieses Präparates in gefrierendem Phenol, sowie in siedendem, mit etwas Benzil versetztem Eisessig zur Molekulargewichtsbestimmung verwendbar. In Pyridin blieb trotz reichlicher Löslichkeit eine Siedepunktänderung aus, wohl als Folge kolloidaler Lösung des Präparates, welches dagegen in den vorgenannten Lösungsmitteln wenigstens in bestimmten Konzentrationsbereichen molekular-dispers löslich ist. Tabelle 13 bringt die betreffenden Resultate.

Tabelle 13.

Bestimmung in	1	2	3	4	5
gefrierendem Phenol . . .	784	762	894	1057	
siedendem Eisessig . . .	811	768	817	852	891

Bei Anwendung der osmotischen Methode der Molekulargewichtsbestimmung sind die Schwierigkeiten wohl auch nicht geringer. A. FRIEDRICH und J. DIWALD<sup>2)</sup> haben zur mikroanalytischen Molekulargewichtsbestimmung von Ligninpräparaten die Methode von BARGER-RAST verwendet. Die betreffende Substanz wurde in der Wärme in Alkohol gelöst, dann abkühlen gelassen und nun wiederholt durch ein Blaubandfilter filtriert, bis die Lösung vollkommen klar war und das TYNDALL-Phänomen sich nicht mehr zeigte. Die Bisulfit-Additionsverbindung des „Primärlignins“ hatte ein Molekulargewicht größer als 565, kleiner als 795. Aus der Formel der Autoren berechnet sich übrigens ein Molekulargewicht von 740 schon für das Primärlignin.

Die Untersuchung des Natriumsalzes der von BECKMANN und LIESCHE studierten Ligninsäure konnte zunächst nur auf die Bestimmung des Äquivalentgewichtes  $S$  hinauslaufen. Ein Komplex mit dem Molekulargewicht  $M = 800$  kann ja je nach der Anzahl seiner sauren Gruppen 1, 2 oder noch mehr Mole Natron binden; es besteht die Beziehung  $M = n \cdot S$ , wobei  $n$  die Wertigkeit der Säure angibt. Die zur Ermittlung des Äquivalentgewichtes angestellten Untersuchungen wiesen auf einen Wert von etwa 400 hin, gaben jedoch im einzelnen kein völlig einheitliches und widerspruchloses Bild. Die

<sup>1)</sup> Bio. Z. 121, 293 (1921).    <sup>2)</sup> M. 46, 31 (1915).

Berechnung der Molargewichte des Natriumlignates deuteten auf eine im wesentlichen einstufige Dissoziation hin, welche die Autoren als elektrolitische Dissoziation ansehen. Unter der Annahme der Wertigkeit  $n = 2$  war indes noch eine zweite Stufe der Dissoziation vorauszusehen. Diese zweite Stufe tritt erst bei größerer Verdünnung ein und konnte durch das Studium der elektrolitischen Leitfähigkeit wässriger Natriumlignatlösungen nachgewiesen werden.

Es zeigte sich, daß Lösungen von Natronlauge, welche mit Ligninsäure neutralisiert wurden, den elektrischen Strom leiten. Mit Hilfe der numerischen Werte dieser Leitfähigkeiten konnte nun exakt die Zweiwertigkeit der Ligninsäure nachgewiesen werden. Sie ergab sich durch Einsetzen in eine Formel von OSTWALD [„Valenzregel“]<sup>1)</sup>

$$n = \frac{\lambda_{1024} - \lambda_{32}}{10}$$

Durch die gegenseitige theoretische Verknüpfung aller ihrer Befunde kommen die Autoren trotz der von ihnen nicht verschwiegenen Unsicherheiten einzelner Befunde zu dem Schlusse, daß ihre Annahmen

Molekulargewicht der Ligninsäure	= 764,6
Äquivalentgewicht	= 382,3
Wertigkeit	= 2

bestätigt werden konnten. Diese Annahme hatten sie auf Grund der analytischen Daten für das aus Winterroggenstroh durch kalte Extraktion mit methylalkoholischer Natronlauge gewonnene Lignin gemacht.

Die elektrischen Eigenschaften von Lösungen der Ligninsulfonsäuren sind von K. H. A. MELANDER<sup>2)</sup> sowie von F. KÖNIG<sup>3)</sup> studiert worden. Letzterer stellte fest, daß Lösungen von Bariumsulfonat den elektrischen Strom nach Art von Elektrolyten leiten. Allerdings schließt er aus seinen Befunden, daß auch bis zur größten Verdünnung kolloide Teilchen in den Lösungen anwesend sind. Die Zersetzungsspannung des Bariumsalzes ergab sich zu 2,23 Volt, gleich der Zersetzungsspannung von Erdalkalisalzen starker Säuren. Die Salze zeigen auch keine nennenswerte Hydrolyse. Messungen an der freien Lignosulfonsäure ergaben Ähnlichkeiten mit den Beobachtungen an Schwefelsäure; und F. KÖNIG glaubt schließen zu dürfen, daß die Ligninsulfonsäure eine zweibasische Säure sei.

### 3. Vergleich des genuinen Lignins mit den Ligninen in qualitativer und quantitativer Hinsicht.

Um ein Bild von der Elementarzusammensetzung des genuinen Lignins zu gewinnen, muß man einerseits die Elementarzusammen-

<sup>1)</sup> W. OSTWALD, Ph. Ch. 2, 901 (1888).

<sup>2)</sup> Teknisk Tidskr. 176 (1918).

<sup>3)</sup> Cell. 2, 93, 105 (1921).



setzung pflanzlicher Zellwände ins Auge fassen, andererseits Kenntnis davon haben, zu welchem Betrage die einzelnen Bausteine der Membran vorhanden sind. Insbesondere für die verschiedenen Hölzer steht ein reiches Zahlenmaterial zur Verfügung. Tabelle 14 bringt die Ergebnisse der Elementaranalyse verschiedener Hölzer.

Tabelle 14.

Nr.	Holzart	C	H	O	Asche
1	Birke . . . .	48,88	6,06	44,77	0,29
2	Buche . . . .	49,06	6,11	44,26	0,57
3	Eiche . . . .	50,16	6,02	43,45	0,37
4	Esche . . . .	49,18	6,27	43,98	0,57
5	Hagebuche . .	48,99	6,20	44,31	0,50
6	Fichte . . . .	50,31	6,20	43,12	0,37
7	Tanne . . . .	50,36	5,92	43,44	0,28
8	Kiefer . . . .	49,19	6,00	44,81	—

Die Werte von Nr. 1—7 entstammen der ausführlichen Arbeit von E. GOTTLIEB<sup>1)</sup>. Der Wert Nr. 8 ist im Institut von F. FISCHER<sup>2)</sup> ermittelt und bezieht sich auf ein feingesiebtes, mit Benzol extrahiertes Kiefersägemehl. Alle Werte betreffen sorgfältig getrocknetes Material. Man sieht aus der Tabelle, daß die Kohlenstoff- und die Wasserstoffgehalte nur wenig voneinander abweichen, so daß also die verschiedensten Hölzer in ihrer Elementarzusammensetzung große Übereinstimmung zeigen. Die Kohlenstoffgehalte schwanken zwischen 48,88 und 50,36<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; der Mittelwert liegt bei 49,5. Die Wasserstoffgehalte bewegen sich zwischen 5,92 und 6,27<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; der Mittelwert beträgt 6,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Die Sauerstoffgehalte haben einen Mittelwert von 44,0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. In den Sauerstoffwerten steckt ein kleiner Fehler, indem die Zahlen auch den Anteil des Stickstoffes angeben, der in den Hölzern enthalten ist; dieser Anteil liegt meist unter 0,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Über die Methoxylgehalte der verschiedenen Hölzer haben BENEDIKT und BAMBERGER<sup>3)</sup> schon vor Jahren eine eingehende Untersuchung veröffentlicht. Ihr sind die Werte entnommen, welche Tabelle 15 für 12 verschiedene Hölzer bringt.

Tabelle 15.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
6,33	5,32	5,84	5,68	5,61	5,29	5,36	6,04	4,89	4,43	4,84	4,70

Die Zahlen der Tabelle beziehen sich nacheinander auf folgende Bäume: Ahorn, Birke, Buche, Eiche, Esche, Linde, Pappel, Ulme, Fichte, Kiefer, Lärche, Weißtanne. Die Methoxylwerte liegen zwischen 4,43 und 6,33<sup>0</sup>/<sub>0</sub> OCH<sub>3</sub>; der Mittelwert beträgt 5,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

<sup>1)</sup> J. pr. 28, 385 (1883). <sup>2)</sup> Abh. Kohle 5, 106 (1922). <sup>3)</sup> M. 11, 260 (1890).

A. S. WHEELER<sup>1)</sup> hat die Untersuchung auf 15 verschiedene Hölzer Amerikas ausgedehnt. Er fand einen Mittelwert von 4,9% OCH<sub>3</sub>, wobei der tiefste Wert bei 4,1, der höchste bei 6,1 lag.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse schwanken noch weniger als von Art zu Art, wenn es sich um verschiedene Teile eines Baumes handelt. Auch das Alter des Holzes ist, soweit lebendiges oder gesundes Holz in Betracht kommt, nicht von großem Einfluß; die Methoxylzahlen wachsen deutlich mit dem Alter. Die Aschengehalte der natürlichen Hölzer zeigen nicht unerhebliche Schwankungen. Man findet Zahlen von 0,25—5% in der Literatur; der Durchschnittswert der Tabelle 14 liegt bei 0,4%.

Auch über die Mengen der einzelnen chemisch charakterisierbaren Komponenten des Holzes verfügen wir heute über ein reiches Zahlenmaterial. Je nach der Methode, welche im einzelnen Falle zur Bestimmung verwendet wurde, variieren zwar diese Zahlen manchmal nicht unbedeutend. Immerhin bietet eine Zusammenstellung von Analysendaten wenigstens in großen Zügen ein Bild von den Verhältnissen. Tabelle 16 bringt die Ergebnisse, welche KÖNIG und BECKER<sup>2)</sup> an Hölzern erzielten, deren Ligningehalt in Tabelle 4 mitgeteilt ist.

Tabelle 16.

Nr.	Holzart	Protein (N. 6,25)	Harz u. Wachs	Asche	Gesamt- Pentosan	Hexosan	Pentosan	Lignin	Rohe Cellulose	Cellulose- pentosan- frei
1	Birke .	1,29	2,47	0,68	25,86	4,61	23,20	23,27	44,52	41,85
2	„ .	2,29	1,88	0,46	24,01	5,00	21,48	26,38	42,50	39,97
3	Buche .	1,58	0,70	0,96	24,30	4,36	17,79	22,69	51,93	45,41
4	Erle .	1,89	2,83	0,49	22,94	3,65	15,90	24,57	50,69	43,64
5	Esche .	1,30	2,24	0,83	23,68	5,70	19,29	26,01	44,64	40,24
6	Pappel .	1,39	2,66	0,84	22,71	2,60	15,36	22,45	54,71	47,36
7	„ .	1,14	2,32	1,21	21,88	3,43	15,10	20,75	56,06	49,27
8	Weide .	1,17	2,04	0,83	23,31	5,05	16,75	24,70	49,46	42,91
9	Tanne .	1,21	2,83	1,10	11,48	13,58	8,67	29,17	43,44	40,63
10	„ .	1,21	1,17	0,42	11,63	13,00	9,74	27,98	45,95	44,06
11	Kiefer .	1,27	3,17	0,53	10,80	12,78	8,70	29,52	44,01	41,93

Zum Vergleiche mit den obigen Resultaten seien die mit Hilfe von teilweise anderen Methoden gewonnenen Ergebnisse mitgeteilt, welche SCHWALBE und BECKER<sup>3)</sup> an einigen deutschen Hölzern gewonnen haben. (Tab. 17).

Bei dem Arbeitsgange von KÖNIG wird der Gehalt an Protein bestimmt, indem der gefundene Stickstoffgehalt mit dem Faktor 6,25 multipliziert wird. Der Gehalt an Harz und Wachs ergibt sich durch

<sup>1)</sup> B. 38, 2168 (1905).

<sup>2)</sup> Papierfabrikant, 17, 981 (1913).

<sup>3)</sup> Z. Ang. 32, 229 (1919).

Extraktion mit Äther. Der Gehalt an Lignin wird mit 72%iger Schwefelsäure oder mit Salzsäure bestimmt. Zur Bestimmung der Hemicellulosen wird das feingemahlene Material 3—4 Stunden bei 4 Atmosphären mit 0,4%iger Schwefelsäure behandelt. In der Lösung wird einerseits eine Pentosanbestimmung nach TOLLENS ausgeführt, andererseits die Menge des gärfähigen Zuckers bestimmt; der letztere Wert wird durch Multiplikation mit dem Faktor 0,9 auf Hexosane umgerechnet. Die rohe Cellulose der Tabelle ergibt sich durch Abzug aller dieser Werte von 100. Der Wert der Reincellulose wird durch Rechnung gefunden, indem von dem ursprünglichen Materiale eine Pentosanbestimmung

Tabelle 17.

Bestimmung	Birke	Buche	Pappel	Fichte	Kiefer
Protein (N.6,25) . . . . .	0,74	1,05	0,63	0,69	0,80
Harz, Wachs und Fett					
a) Ätherauszug . . . . .	0,71	0,31	1,08	0,78	1,92
b) Alkoholauszug . . . . .	1,09	1,74	2,08	1,52	1,53
c) Summe von a) und b)	1,80	1,78	3,16	2,30	3,45
d) Alkohol-Benzolauszug	1,68	1,20	2,87	2,34	3,32
Asche . . . . .	0,39	1,17	0,32	0,77	0,39
Essigsäure(saureHydrolyse)	4,65	2,34	4,17	1,44	1,40
Methoxylzahl . . . . .	5,73	6,13	5,32	4,89	4,55
Furfurol . . . . .	16,08	14,90	12,64	7,49	7,04
Pentosan . . . . .	27,07	24,86	23,75	11,30	11,02
Methylpentosan (Phloro- glucid in Alkohol löslich)	0,84	1,02	0,72	3,00	2,23
Gesamtpentosan . . . . .	27,91	25,88	24,47	14,30	13,25
Cellulose nach CROSS . . . . .	64,16	67,09	62,89	63,95	60,54
Cellulose pentosanfrei . . . . .	45,30	53,46	47,11	57,84	54,25
Lignin . . . . .	19,56	22,46	18,24	28,29	26,35

nach TOLLENS angestellt und von dem so erhaltenen Wert die Menge des bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure von 0,4% erhaltenen Pentosans abgezogen wird. Zieht man diesen kleinen Rest von der Rohcellulose ab, so erhält man die Reincellulose. SCHWALBE und BECKER bestimmen alle ihre Werte auf direktem Wege. Ihr Arbeitsgang geht unmittelbar aus der Tabelle 17 hervor.

Zahlreiche Holzanalysen hat auch der Amerikaner SCHORGER<sup>1)</sup> ausgeführt. Von Interesse sind die Essigsäurewerte, welche er bei der „sauren Hydrolyse“ verschiedener Hölzer erhielt. Diese Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 18 wiedergegeben.

Tabelle 18.

	Ahorn	Birke	Linde	Douglas- fichte	Kiefer	Lärche
Essigsäure (saure Hydrolyse)	4,46	4,30	5,79	1,04	0,76	0,71

<sup>1)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 9, 560 (1917).

Ganz ähnlich wie SCHORGER führt auch W. H. DORE<sup>1)</sup> die „unmittelbare Holzanalyse“ aus. Er bestimmt den Trockenverlust, Benzol-extrakt, Alkoholextrakt, die Löslichkeit in Wasser, in Natronlauge von 1%, Cellulose und Lignin. Cellulose wird nach CROSS und BEVAN, Lignin nach KÖNIG mit Schwefelsäure von 72% bestimmt. Koniferen-hölzer liefern so Gesamtwerte von 96—97%, Laubhölzer jedoch in-folge geringer Ligninausbeuten nur 83—91%. Die nachfolgende Tabelle 19 enthält die Analysendaten von 5 Bäumen.

Tabelle 19.

	Sequoia sempervirens	Pinus ponderosa	Pinus Laba- tiana	Quercus aquifolia	Euca- lyptus globulus
Trockenverlust . . . . .	8,53	8,98	9,84	7,72	10,12
Benzol-extrakt . . . . .	0,29	2,02	2,56	0,30	0,06
Alkoholextrakt . . . . .	4,14	1,36	1,71	4,00	2,24
Löslichkeit in Wasser . .	0,80	1,54	1,98	3,52	1,81
Löslichkeit in 1% iger Natronlauge . . . . .	7,84	10,97	9,13	7,15	12,25
Cellulose . . . . .	47,58	48,38	48,67	47,57	51,48
Lignin . . . . .	24,62	23,60	23,63	13,59	13,28

Fassen wir nun die Tabellen 16 und 17 näher ins Auge.

Zwischen den Zahlenangaben dieser beiden Tabellen bestehen zweifellos im einzelnen erhebliche Unterschiede. Diese Unterschiede sind geringer, wenn man aus den Daten der beiden Tabellen Summen für alle in den einzelnen Hölzern enthaltenen Kohlenhydrate bildet; dies geht aus Tabelle 20 hervor.

Tabelle 20.

Holzart	Cellulose n. T. 16	Cellulose n. T. 17	Hemi- cellulose n. T. 16	Hemi- cellulose n. T. 17	Summe n. T. 16	Summe n. T. 17
Birke . . .	41,85	45,30	30,47	27,91	72,32	73,21
„ . . .	39,97		29,01		68,98	
Buche . . .	45,41	53,46	28,66	25,88	74,07	79,34
Erle . . .	43,64		26,59		70,23	
Esche . . .	40,24		29,38		69,62	
Pappel . .	47,36	47,11	25,31	24,47	72,67	71,58
„ . . .	49,27		25,31		74,58	
Weide . . .	42,91		28,36		71,27	
Tanne . . .	40,63		25,06		65,69	
„ . . .	44,06		24,63		68,69	
Fichte . . .		57,84		14,30		72,14
Kiefer . . .	41,93	54,25	23,58	13,25	65,51	67,50

Die Unterschiede in den Analysenmethoden, auf welche hier nicht weiter eingegangen werden muß, haben das Ergebnis, daß die Gesamtmenge an Kohlenhydraten in verschiedener Weise auf die einzelnen

<sup>1)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 11, 556 (1919).

Gruppen derselben aufgeteilt erscheinen. Im Mittel liefern jedoch die Daten der Tabelle 16 für die Summe der Kohlenhydrate den Wert 70,33, die Daten der Tabelle 17 den Wert 72,75; als Mittel dieser beiden Durchschnittswerte ergibt sich der Betrag von 71,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Aus den Daten der Tabelle 14 läßt sich nun unter Zuhilfenahme dieses Durchschnittswertes berechnen, welche durchschnittliche Elementarzusammensetzung dem genuinen Lignin zukommen muß. Diese Berechnung wird in erster Annäherung und in einfachster Weise mit Hilfe der Mischungsregel vorgenommen. Dabei wird zuerst vorteilhaft die durchschnittliche Zusammensetzung jenes Restes berechnet, welcher sich durch Abzug des Durchschnittswertes für die Summe der Kohlenhydrate von 100 ergibt. In diesem Reste ist das gesamte Lignin jedenfalls enthalten; seine Berechnung soll sich an die Berechnung des Restes anschließen. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß es für die Ansätze der Berechnung völlig gleichgültig ist, in welcher Form das Lignin in dem fraglichen Material enthalten ist. Mag es sich nun in der Zellwand um einen mechanischen oder einen chemischen Verband handeln, mag das Lignin als Komponente eines Gemenges oder als Radikal in einer chemischen Verbindung vorhanden sein, der Begriff des genuinen Lignins enthält alle diese Möglichkeiten, und die Ansätze der Mischungsregel liefern die Elementarzusammensetzung desselben.

Für die angenäherte Berechnung können einige vereinfachende Annahmen gemacht werden. Nach den Daten der Tabellen 16 und 17 stehen im Holze die Hexosane zu den Pentosanen im Verhältnis von etwa 2 : 1. Die Hexosane bestehen aus 44,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 6,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H und 39,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> O; die Pentosane bestehen aus 45,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 6,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H und 38,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> O. Für die oben angegebene durchschnittliche Summe der Kohlenhydrate des Holzes kann demnach aus der Mischungsregel eine durchschnittliche Zusammensetzung von 44,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 6,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H und 39,0<sup>0</sup>/<sub>0</sub> O bestimmt werden. Weiters ist aus der Tabelle 14 die durchschnittliche Zusammensetzung des Holzes mit 49,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 6,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H und 44<sup>0</sup>/<sub>0</sub> O in die Rechnung einzuführen. Die auf die Asche entfallenden 0,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> können unberücksichtigt bleiben. Man kommt so für die durchschnittliche Zusammensetzung des nach Abzug der Kohlenhydrate verbleibenden organischen Restes der Holzsubstanz zu folgenden Ansätzen:

$$71,5 \cdot 44,8 + 28,5 \cdot x = 4950 \quad 1)$$

$$71,5 \cdot 6,2 + 28,5 \cdot y = 610 \quad 2)$$

Hierbei bedeutet  $x$  den Kohlenstoffgehalt,  $y$  den Wasserstoffgehalt des Restbetrages von 28,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Holzsubstanz. Man findet

$$x = 61,2, \quad y = 5,9.$$

Wenn man nunmehr die Zusammensetzung des genuinen Lignins aus den ermittelten Werten berechnen will, so hat man einen neuen

Ansatz zu machen, in dem zum Ausdruck kommt, welche Bestandteile im einzelnen den Restbetrag von 28,5 zusammensetzen. Außer dem genuinen Lignin kommen da Asche, Protein sowie Harz und Wachs in Betracht. Für diese 3 Komponenten berechnen sich unter Kombination der Tabellen 16 und 17 der Reihe nach die durchschnittlichen Werte 0,68, 1,06 und 2,37%. Die Summe dieser 3 Mittelwerte beträgt 4,1. Wenn man nun den Kohlenstoffgehalt des Proteins mit rund 50,0%, den Kohlenstoffgehalt von Harz und Wachs mit rund 75,0% veranschlagt, so ergibt die Ausführung einer Berechnung nach der Mischungsregel für die durchschnittliche Zusammensetzung der Komponente von 4,1% einen Kohlenstoffwert von 50,0%. Ähnlich läßt sich der Wasserstoffgehalt berechnen. Man kommt dann zu den folgenden Ansätzen:

$$4,1 \cdot 50 + 24,4 \cdot x_1 = 28,5 \cdot 61,2 \quad 3)$$

$$4,1 \cdot 6,4 + 24,4 \cdot y_1 = 28,5 \cdot 5,9 \quad 4)$$

$x_1$  bedeutet hierbei den durchschnittlichen Kohlenstoffgehalt,  $y_1$  den durchschnittlichen Wasserstoffgehalt des genuinen Lignins. Man findet

$$x_1 = 63,1\% \text{ C}, \quad y_1 = 5,9\% \text{ H}.$$

Für das genuine Lignin ergibt sich also die durchschnittliche Elementarzusammensetzung 63,1% C, 5,9% H und 31,0% O.

In ähnlicher Weise kann man die Rechnung für einzelne Fälle mit größerer Strenge führen, obwohl man vorläufig in keinem Falle ohne vereinfachende Annahmen auskommt. Die Werte, die man bei den speziellen Berechnungen erhält, entfernen sich indes meistens nicht allzu weit von den angegebenen Durchschnittswerten. Am tiefsten liegen die Werte, die die Rechnung für genuines Kiefernignin ergibt; sie betragen rund 60,5% C und 6,4% H. Für einzelne Laubholzignine liefert die Rechnung die höchsten Werte; diese liegen bei etwa 65% Kohlenstoffgehalt des genuinen Lignins. Führt man die Rechnung für die Pappel (Aspe) auf Grund der Analysenzahlen von HEUSER und BRÖTZ<sup>1)</sup> sowie unter Berücksichtigung anderer Daten über diesen Baum, die sich in der Literatur finden, so erhält man für das genuine Lignin der Pappel die Werte 62,9% C und 6,8% H. Hierbei ist für die Pappel eine Elementarzusammensetzung von 49,9% C und 6,3% H zugrunde gelegt worden. Speziell beim Wasserstoffwerte rufen bereits geringe Unterschiede im Wasserstoffgehalt des Holzes sehr große Unterschiede im Endergebnis der Rechnung hervor. Der angegebene Wert für die Pappel liegt um nur 0,2% über dem durchschnittlichen Wasserstoffwerte der Hölzer. Führt man jedoch in die Rechnung statt des Wertes von 6,3% H z. B. den Wert von 6,1% H für die Zusammensetzung des Aspenholzes ein, so sinkt der berechnete Wert des genuinen Lignins sogleich auf

<sup>1)</sup> Papierfabr. 23, 69 (1925).

etwa 6,1% H herunter. Es muß weiters hervorgehoben werden, daß die Ableitung eines Durchschnittswertes für das genuine Lignin insofern mit einem sachlichen Fehler behaftet erscheint, als, von sonstigen Einwänden abgesehen, die Analysenzahlen einerseits für die Laubbäume, andererseits für die Nadelbäume untereinander merkliche Unterschiede zeigen. Die Laubhölzer enthalten mehr Holzgummi als die Nadelhölzer; letztere wieder enthalten meist mehr Harz als die ersteren. Auch die großen Unterschiede in der Menge der bei der sauren Hydrolyse auftretenden Essigsäure sind da nochmals zu erwähnen. Endlich besteht auch in den Methoxylzahlen eine markante Differenz zwischen Laubbäumen und Nadelbäumen, indem die ersteren weit mehr Methoxyl enthalten als die letzteren.

Diese Tatsache bildet eine besonders große Schwierigkeit, wenn wir einen mittleren Methoxylwert für das genuine Lignin berechnen wollen. Die Verteilung der Methoxylgruppen auf die analytisch festgestellten und wohl charakterisierbaren Anteile an Kohlenhydraten und Nichtkohlenhydraten ist zwar verhältnismäßig leicht. Allein der schwer zu charakterisierende Anteil an Harzen kommt hier als methoxylhaltig in Betracht. Weiters scheinen manche besonders in Laubholz vorkommende Gummiarten, Substanzen, welche chemisch den Kohlenhydraten nahestehen, Methoxyl zu enthalten. Dieses Methoxyl müßte allerdings wenigstens zum großen Teile durch eine Vorbehandlung mit verdünnten Alkalien zu entfernen sein; und die harzigen Anteile ließen sich durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln gleichfalls dem Analysenmaterial entziehen. Eine solche experimentelle Beseitigung der Schwierigkeiten, welche sich der beabsichtigten Rechnung entgegenstellen, ist bisher noch nicht in größerem Umfange vorgenommen worden. Und so kann man bei der Rechnung vorläufig nicht anders verfahren, als daß man den gesamten Methoxylgehalt der Hölzer nach Tabelle 14 ausschließlich dem Ligninanteil zuschreibt. Aus Tabelle 14 kann man dann unter Zugrundelegung des mittleren Ligningehaltes von 24,4% mit Ansätzen der Mischungsregel einen durchschnittlichen Methoxylgehalt von 21,5% berechnen. Führt man die Rechnung unter derselben Voraussetzung für die Zahlen der Tabelle 17, so findet man die folgenden Werte der Tabelle 21.

Tabelle 21.

	Birke	Buche	Pappel	Fichte	Kiefer
Methoxyl . . .	29,3	27,3	29,2	17,3	17,3

Die Werte für Laubholzlignin sind vermutlich zu hoch; speziell für die Pappel (Aspe) haben kürzlich E. HEUSER und A. BRÖTZ<sup>1)</sup> einen Methoxylgehalt von 22,8% des genuinen Lignins berechnet.

<sup>1)</sup> Papierfabr. 23, 69 (1925).

Die Berechnung der verschiedenen Analysendaten läßt die Möglichkeit zu, daß den Ligninen der Laub- und Nadelhölzer ein und derselbe, jedoch verschieden hochmethylierte Stammkomplex zugrunde liege, soweit nämlich die Elementarzusammensetzung in Frage kommt. Nach den Angaben des vorigen Paragraphen kommt für das genuine Lignin ein Molekulargewicht von etwa 800 sehr wohl in Frage; ein Molekül von dieser Größe müßte bei einem Methoxylgehalte von rund 17% etwa 4, bei einem Methoxylgehalte von rund 28% etwa 6—7 Methoxylgruppen enthalten. Die Differenz von 2—3 Methylenkomplexen in der Molekulargröße würde sich im Kohlenstoffwerte in einem Unterschiede von etwa 1% bemerkbar machen. Die Durchschnittswerte für Laubholzlignine, die nach der Mischungsregel berechnet werden können, sind in der Tat im allgemeinen um mindestens 1% höher als die gleichen Werte für Nadelhölzer.

Der Wert von Überlegungen und Berechnungen nach Art der hier angestellten liegt ebenso in dem, was ausgeschlossen, als in dem, was eingeschlossen wird. Der Sinn dieser Bemerkung wird klar, wenn man die Ligninpräparate der Literatur mit dem genuinen Lignin vergleicht. Für die Elementarzusammensetzung der Lignine hat man dann in der berechneten Elementarzusammensetzung des genuinen Lignins eine starke Hilfe, wenn es gilt, zu beurteilen, wie weit das betreffende Ligninpräparat von dem genuinen Lignin verschieden ist. Man wird dann z. B. Präparate, deren Kohlenstoffgehalt unter 60 oder über 66% liegt, als im Vergleich zum genuinen Lignin sicherlich erheblich verändert erkennen, und anderes mehr.

Nunmehr sollen die Ligninpräparate der Literatur, welche aus dem Holze gewonnen wurden, mit dem genuinen Lignin des Holzes hinsichtlich ihrer Elementarzusammensetzung und ihres Methoxylgehaltes verglichen werden. Hierbei sollen zum Teil aus den Tabellen von § 2 Mittelwerte gebildet werden.

Man könnte meinen, daß zwischen den Ligninpräparaten sehr große Unterschiede bestehen, je nachdem Nadelholz oder Laubholz das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Lignin bildete. Die Betrachtung der Tabelle 22 zeigt jedoch, daß dem keineswegs so ist. Vielmehr erhält man aus den verschiedenen Hölzern bei gleicher Bewirkung sehr ähnliche Ligninpräparate; mit anderen Worten, bei gleicher Darstellungsweise weichen die Lignine verschiedener Hölzer sehr wenig voneinander ab.

Es sei noch hervorgehoben, daß dem allgemeinen Charakter der aus den einzelnen Hölzern vermittlels einer bestimmten Einwirkung gewonnenen Präparate sich auch die aus anderen Materialien erhältlichen Ligninpräparate anschließen. So haben 18 verschiedene Materialien bei der Behandlung nach KÖNIG und RUMP in Tabelle 7 Lignine



geliefert, deren Kohlenstoffgehalte zwischen 67,3 und 71,4% lagen. Und 5 verschiedene Ligninsäurepräparate aus Winterroggenstroh — Tabelle 8, Nr. 12—16 — haben ganz ähnlich dem Ahornlignin 62,5% C, 5,6% H, 31,9% O und 15,3% OCH<sub>3</sub>.

Tabelle 22.

Durchschnittliche Elementarzusammensetzung des genuinen Lignins sowie der Lignine einiger Hölzer.

Nr.	Präparat	Holzart	C	H	O	OCH <sub>3</sub>
1	genuines Lignin . . . . .		63,1	5,9	31,0	21,5
2	Lignins WILLSTÄTTER (Tab. 6, Nr. 3, 4, 5, 9) . .	Fichte	64,2	5,8	30,0	14,2
3	Lignin WILLSTÄTTER, (Tab. 6, Nr. 10) . . . . .	Aspe	64,5	6,0	29,5	14,5
4	Lignin KÖNIG-RUMP (Tab. 7, Nr. 3) . . . . .	Tanne	68,7	5,1	26,2	14,2
5	Lignin KÖNIG-RUMP (Tab. 7, Nr. 4) . . . . .	Buche	68,8	4,9	26,3	16,3
6	Ligninsäure . . . . .	versch. Hölzer	60,8	5,7	33,5	14,5
7	Ligninsäure (Tab. 9, Nr. 9).	Ahorn	62,4	5,5	33,1	14,1
8	Ligninsulfonsäure (Tab. 11, Nr. 1—11, 13) . . . . .	Fichte	66,3	6,4	27,3	14,8
9	Primärlignin . . . . .	Fichte	63,2	6,5	30,3	21,0

In der Tabelle 22 ist auch ein bestimmter „Gang“ der Werte unverkennbar. Von den Kohlenstoffwerten liegen die Zahlen der Salzsäurelignine etwas über, die der Ligninsäuren etwas unter den Werten für genuines Lignin. Der Wert des „Primärlignins“ kommt dem Werte des genuinen Lignins tatsächlich am nächsten. Die Werte für den organischen Komplex der Ligninsulfonsäuren liegen über den Werten des genuinen Lignins, und zwar sowohl die Kohlenstoff- wie auch die Wasserstoffwerte. Als stark verändert verrät sich vor allem das Lignin nach KÖNIG und RUMP, dessen Kohlenstoffwert sehr beträchtlich über, dessen Wasserstoffwert beträchtlich unter den „genuinen“ Werten liegen. Die Wasserstoffwerte liegen übrigens in den meisten Fällen unter dem Werte des genuinen Lignins. Allerdings ist gerade der Wasserstoffwert des genuinen Lignins im höchsten Grade von den Elementaranalysen der Hölzer abhängig, wobei nach Seite 75 schon geringe Schwankungen starken Einfluß haben.

Die Methoxylwerte der Lignine liegen unter dem genuinen Werte, mag man letzteren auch noch so niedrig ansetzen. Hierin besteht ein offener Unterschied zwischen dem genuinen Lignin einerseits und den Ligninpräparaten der Literatur andererseits. Nur das „Primärlignin“ macht da eine Ausnahme; die Ausbeute, in der das Präparat erhalten wurde, ist jedoch niedrig.

Ein weiterer Unterschied zwischen dem genuinen Lignin und den

Ligninpräparaten der Literatur ist darin gefunden worden, daß ersteres im Gegensatz zu letzterem Acetylgruppen und vielleicht auch Formylgruppen zu enthalten scheint. Die Tatsachen sind folgende.

Man kann durch verschiedene energische Bewirkungen aus den Ligninen Essigsäure gewinnen; Acetylgruppen sind jedoch bisher in keinem Ligninpräparat der Literatur nachgewiesen worden. Aus natürlichem pflanzlichen Materiale wurde jedoch schon wiederholt unter Bedingungen, welche für die Abspaltung der Acetylgruppe ausreichen, Essigsäure erhalten. Neben Essigsäure findet man in geringerer Menge Ameisensäure in den Ablaugen des Sulfitaufschlusses sowie auch des Natronaufschlusses. Nach CROSS und BEVAN<sup>1)</sup> geben Hölzer beim Digerieren mit verdünnter Schwefelsäure zwischen 60 und 100° Essigsäure; die Säure entsteht auch, wenn man Jutfaser mit verdünnten Säuren erwärmt. W. CROSS JUN.<sup>2)</sup> erhielt aus Fichtenholz beim Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure von 1% Ameisensäure und Essigsäure in einer Menge von 1,2—2,8%. Die Menge der Essigsäure war viermal so groß wie die der Ameisensäure.

Auch Erwärmen von pflanzlichen Materialien mit verdünnten Laugen liefert erhebliche Mengen Essigsäure. H. PRINGSHEIM und H. MAGNUS<sup>3)</sup> erhielten beim wiederholten Behandeln von Nadelholzsägespänen mit der 8fachen Menge Natronlauge von 3,5% unter Druck insgesamt 5,7—6% Essigsäure, Weißbuchenholz lieferte sogar 10,5% der Säure. Stroh ergab beim Behandeln mit Natronlauge von 8—12% schon in der Kälte 3,5% Essigsäure. Unter den gleichen Bedingungen lieferte Xylan keine Essigsäure, und für Cellulose gilt dies wenigstens für die Behandlung in der Kälte, nicht aber für das Erwärmen unter Druck; hierbei erhält man auch aus Cellulose etwas Essigsäure.

Bei den Versuchen von W. CROSS JUN. hatten Baumwollcellulose, Pektinstoffe und Holzgummi sich als unfähig zur Essigsäurebildung erwiesen. Auch zeigt Tabelle 18 nach den Versuchen von SCHORGER<sup>4)</sup>, daß die bei saurer Hydrolyse auftretenden Mengen von Essigsäure bedeutend geringer sind als bei den Versuchen im alkalischen Medium. Insbesondere Koniferenholz ergab im Mittel nur etwa 0,8% Essigsäure. Bei der Untersuchung von Erlenholz fanden C. SCHWALBE und E. BECKER<sup>5)</sup> bei der sauren Hydrolyse je nach dem Alter des untersuchten Baumes schwankende Werte; 3,9% im Mittel. Den Höchstwert 4,5% lieferte das jüngste, den Mindestwert 3,3% das älteste Holz.

Die Abspaltung von Essigsäure aus Fichtenholz unter den Bedingungen des Sulfitkochprozesses hat P. KLASON<sup>6)</sup> im Laboratoriumsversuch quantitativ verfolgt. 45 g Trockengewicht reinen Fichtenholzes

<sup>1)</sup> CROSS und BEVAN, Cellulose 191 (1903).

<sup>2)</sup> B. 43, 1526 (1910).

<sup>3)</sup> H. 105, 179 (1919); Z. Ang. 33, 56 (1920).

<sup>4)</sup> l. c.

<sup>5)</sup> l. c.

<sup>6)</sup> B. 53, 1864 (1920).

wurde mit Sulfitkochsäure vollständig aufgeschlossen. Die Ablauge enthielt dann 0,945 g Essigsäure. Die von der Essigsäure befreite Lösung wurde sodann 12 Stunden mit etwas Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt; dadurch wurden weitere 0,21 g Essigsäure erhalten, insgesamt also 1,155 g Säure, von denen etwa 10% Ameisensäure war. KLASON hat auch Fichtenpulver, 37 g Trockengewicht, mit 400 ccm n-Schwefelsäure auf dem Wasserbade 24 Stunden lang erwärmt. Das Destillat der Wasserdampfdestillation entsprach 2,1 g Essigsäure pro 100 g Holz.

Aus dem Versuche von KLASON könnte man eine Acetylgruppe in einem Molekül des genuinen Lignins von etwa 800 herausrechnen; die Zahlen von SCHORGER liegen jedoch weit unter den Zahlen von KLASON. Das gesamte Material läßt es nicht als sicher erscheinen, daß gerade der Besitz von Acetylgruppen einen Unterschied zwischen genuinem und isoliertem Lignin ausmacht.

Das Reduktionsvermögen des Holzes ist gering; für Fichtenholz findet sich eine Kupferzahl von 2—3 angegeben. Auch die Menge Phenylhydrazin, die von Holz verbraucht werden kann, ist sehr unbedeutend. Das gleiche gilt für die unter gelinden Bedingungen ausgeführte Prüfung des Additionsvermögens der Hölzer. Über die Jute-faser vgl. Kapitel 4, § 2. In dieser Beziehung bestehen also Unterschiede zwischen genuinem Lignin und Ligninen.

Wenden wir uns zum Schlusse den Farbenreaktionen des genuinen Lignins zu.

Im 1. Kapitel ist eine größere Zahl von Reaktionen angegeben worden, welche als charakteristisch für das genuine Lignin angesehen werden können. Es erhebt sich nun die Frage, ob und welche dieser Reaktionen bei den einzelnen Ligninen wiedergefunden werden.

Es wird gelegentlich angegeben, daß dieses oder jenes Ligninpräparat keine Ligninreaktionen mehr zeigt. Auch werden die Ligninreaktionen bisweilen als Spurenreaktionen aufgefaßt, bedingt durch Spuren irgendwelcher Substanzen, welche isoliert oder deren Isolierung versucht wurde<sup>1)</sup>. Am Beispiel des Fichtenholzes ergab sich jedoch bei einer nicht publizierten Prüfung, daß die aus diesem Material nach den verschiedensten Methoden isolierten Lignine mit dem genuine Lignin eine Reihe charakteristischer Reaktionen gemeinsam haben. Diese Reaktionen erschienen zwar von Präparat zu Präparat etwas modifiziert, waren aber andererseits ähnlich genug, um als praktisch identisch wiedererkannt werden zu können. Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Untersuchung.

---

<sup>1)</sup> H. WICHELHAUS und M. LANGE, B. 49, 2001 (1916); H. WICHELHAUS, Ch. Z. 47, 865 (1923).

Tabelle 23. Farbenreaktionen des Fichtenholzes und seiner Lignine.

Nr.	Reagens	Fichtenholz	Salzsäure- lignin	Alkalilignin	Phenol- lignin	Lignin- sulfonsäure
1	Anilinsulfat	orange gelb	braun- orange	orange gelb, später Fällung	—	gelbe Fällung
2	Phloroglucin- Salzsäure	rotviolett	rot- violett	kirschrot	fleisch- farben	kirschrot
3	Carbazol- Salzsäure	violettrot	violett	—	violettrot	fleischfarben
4	Diazonium- salze	orangerot	—	blutrot	kirschrot	kirschrot
5	Eisenchlorid	—	—	schwach grünlichbr.	—	braunviolett
6	Fuchsin- schweflige Säure	Rotfärbung nach ca 1 Std.	—	—	—	Rotviolett- färbung der Lsg. nach 15 Min.
7	MILLONS Reagens	kastanien- braun	schoko- ladebraun	kirschrot	kastanien- braun	braunrot
8	TOLLENS Silberlsg.	Reduktion nach einiger Zeit	Reduk- tion	Reduktion	Reduk- tion	Reduktion

Fichtenholz und Salzsäurelignin wurden bei diesen Reaktionen in üblicher Weise in Substanz verwendet. Dagegen wurden die anderen Präparate in Lösungen auf ihr Verhalten geprüft. Alkalilignin wird am besten in alkoholischer, Ligninsulfonsäure in wässriger Lösung verwendet; Phenollignin kann in Substanz, in alkoholischer oder acetonischer Lösung untersucht werden. Je nach dem Lösungsmittel sind die Farbenreaktionen wohl auch etwas verschieden. Kürzlich wurden übrigens am „Primärlignin“ beim Arbeiten in alkoholischer Lösung gleichfalls typische Ligninreaktionen wiedergefunden.

Um auch in quantitativer Richtung den Vergleich zwischen genuinem Lignin und den Ligninpräparaten der Literatur besser durchführen zu können, wurde die Phloroglucinzahl nach Abschnitt 1 dieses Kapitels herangezogen. Hierbei mußte zunächst festgestellt werden, wie sich Cellulose und Pentosane gegen Phloroglucin verhalten. Es ergab sich, daß Cellulose, untersucht in Form von Filtrierpapier, nur eine geringe Phloroglucinzahl, nämlich etwa 2,5, hatte. Auch Xylan, welches als typischer Vertreter der Pentosane geprüft wurde, hatte etwa dieselbe Phloroglucinzahl. Nach diesen Feststellungen wurden Fichtenholz sowie die aus ihm hergestellten 5 Präparate untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle der Phloroglucinzahlen enthalten. Die Zahlen dieser Tabelle sind noch nicht als endgültige zu betrachten, doch ist die gegenseitige Größenordnung nach zahlreichen Versuchen richtig wiedergegeben. Der Phloroglucinverbrauch hängt

nämlich sehr von der Konzentration der bei der Bestimmung angewendeten Salzsäure ab. Mit steigender Konzentration der Salzsäure steigen die Phloroglucinzahlen, mit sinkender fallen sie. Die Zahlen der Tabelle werden bei genauer Einhaltung der im Abschnitt 1 angegebenen Arbeitsbedingungen erhalten.

Tabelle 24. Phloroglucinzahlen des Fichtenholzes und der aus ihm hergestellten Ligninpräparate.

Fichtenholz	Salzsäure- lignin	Alkalilignin	Phenollignin	Ligninsulfon- säure
5,0	14,5	13,0	21,0	15,0

Unter der Voraussetzung, daß in dem verwendeten entharzten und entfetteten Holze ca. 28% Lignin enthalten sind, und unter Berücksichtigung der Phloroglucinzahlen der Cellulose und der Hemicellulosen würde sich für das genuine Lignin eine Phloroglucinzahl von 10,5 berechnen. Wie man sieht, liegen die Werte sämtlicher Ligninpräparate über dieser Zahl.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen. Das genuine Lignin und die Ligninpräparate der Literatur weichen voneinander in der Elementarzusammensetzung ab; diese Abweichungen sind jedoch nicht sehr beträchtlich. Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte beträgt der Spielraum der Differenzen  $\pm 10\%$  des „genuinen“ Durchschnittswertes. Die Methoxylgehalte liegen sämtlich unterhalb der Methoxylzahl, welche insbesondere für das genuine Lignin der Hölzer berechnet werden kann. Eine Ausnahme in dieser Beziehung bildet das kürzlich untersuchte „Primärlignin“; dieses ist jedoch nicht in ausreichender Ausbeute erhalten worden. Daß das genuine Lignin Acetyl gebunden enthält, ist nicht unwahrscheinlich. Die Menge der gefundenen Essigsäure scheint jedoch nicht in allen Fällen genügend zu sein, um stöchiometrisch eine Acetylgruppe in einem Molekül vom Molekulargewicht 800 zu decken. In der Reduktionskraft, im Additionsvermögen, in der Phloroglucinzahl steht das genuine Lignin den meisten Ligninpräparaten der Literatur nach; man kann sagen, daß die chemische Aktivität des genuinen Lignins geringer ist als die der isolierten Ligninpräparate.

#### IV. Charakteristik der Lignine durch Darstellung von Derivaten.

Zur Charakteristik der einzelnen im 3. Kapitel analytisch gekennzeichneten Ligninpräparate kann auch die Herstellung von Derivaten dienen; und in der Tat sind von verschiedenen Forschern zahlreiche Derivate der Lignine bereitet worden. Hierbei seien zunächst solche Stoffe besprochen, welche ihre Entstehung einer nur geringfügigen und leicht zu durchschauenden Modifikation an bestimmter Stelle verdanken.

So entstehen durch Modifikationen von Hydroxylgruppen Methyl-derivate, Acetyl-derivate, Benzoyl-derivate und ähnliche. Weiters geben Aldehyd- und Ketongruppen zur Bildung von Hydrazonen, Oximen und ähnlichen Verbindungen Anlaß. Endlich können saure Gruppen, wie die Carboxyl- und Sulfonsäuregruppe zur Herstellung von Salzen, Chloriden, Amiden und ähnlichen Substanzen benutzt werden.

Nicht immer sind jedoch Umsetzungen synthetischen Charakters eindeutig in ihrem Ergebnis. Die Anwendung oxydierender Agenzien führt, wie sich gezeigt hat, zu Resultaten, die nicht mehr einfach zu deuten sind. Dies gilt unter Umständen schon für die Umsetzung von Ligninen mit Phenylhydrazin. Besonders trifft es aber bei jenen Derivaten zu, welche sich durch irgendeine Substitution in der Stammsubstanz des Lignins gewinnen lassen. Einführung von Halogen, Nitrierung und ähnliche Bewirkungen sind vielleicht in keinem Falle ohne Oxydation zu erreichen, führen vielleicht nie zu reinen Substitutionsprodukten. Soweit indes solche Oxydationserscheinungen nicht geradezu überwiegen, und soweit die Ausbeuten erheblich bleiben, sollen auch Halogen- und Nitroderivate im vorstehenden Kapitel besprochen werden. Die Kondensationsprodukte der Lignine mit umfangreicheren Molekülen sollen dann den Schluß der Besprechung bilden.

## 1. Derivate durch Modifikationen an Hydroxylgruppen, Carbonylgruppen und Säuregruppen.

### a) Methylierung.

Die Methylierung von WILLSTÄTTER-Lignin mit Hilfe von Dimethylsulfat und Alkali ist von E. HEUSER und seinen Mitarbeitern studiert worden. E. HEUSER, R. SCHMITT und L. GUNKEL<sup>1)</sup> haben hierüber berichtet. Zum Zwecke der Methylierung kann man Salzsäurelignin in Lösung bringen, indem 50 g Lignin in einem Porzellanbecher im Autoklaven 6 Stunden mit 1000 ccm Natronlauge von 5% auf 170° erhitzt werden; hierbei gehen 95% des Präparates in Lösung. Diese Lösung ließ sich nun durch Schütteln mit Dimethylsulfat oder durch Erwärmen mit ihm auf 60—70° methylieren. Hierbei fiel ein in Alkali unlösliches Produkt aus, welches noch zweimal nachmethyliert wurde. Die Methoxylzahlen der einzelnen Präparate betragen im Mittel 21,10, 24,29, 24,47 und 24,69% Methoxyl.

Die genannten Autoren fanden dann weiter, daß das Lignin zum Zwecke der Methylierung keineswegs in Alkali gelöst werden muß. Es genügt vielmehr, das Präparat in Alkali zu suspendieren. Das Methylierungsgemisch bestand dann aus 5 g Lignin, 100 ccm Natronlauge von 10% und 30 g Dimethylsulfat. Die Reaktion wurde in einem

<sup>1)</sup> Cell. 2, 82 (1921).

auf etwa 60° erwärmten Rundkolben unter Rückflußkühlung vorgenommen, das gebildete Produkt gut ausgewaschen und mehrmals nacheinander in der gleichen Weise methyliert. Die Resultate dieser Arbeitsweise waren folgende:

Tabelle 25.

Salzsäure- lignin	1mal	2mal	3mal	4mal	5mal	6mal
	methyliert					
14,65	20,66	20,28	22,88	23,66	25,40	26,29

Die zweite und die dritte Zahlenangabe sind Mittelwerte. Nach Angabe der Autoren waren HEUSER und LINDBOM beim Arbeiten in alkalischer Lösung bis zu einem Methoxylgehalt von 34,60% gekommen. Dieser Wert wurde bei der neuerlichen Untersuchung nicht wieder erzielt.

Die Methylierung der Ligninsäuren hat gleichfalls Bearbeitung gefunden. HOLMBERG<sup>1)</sup> methylierte sowohl sein  $\alpha$ - wie auch sein  $\lambda$ -Alkalilignin mit Dimethylsulfat und Alkali in der Kälte. Die nachfolgende Zusammenstellung unterrichtet über die schließlich gefundenen Methoxylgehalte.

Tabelle 26.

	$\alpha$ -Alkalilignin	$\alpha$ -Methylignin	$\lambda$ -Alkalilignin	$\lambda$ -Methylignin
OCH <sub>3</sub>	15,45	23,41	14,6	23,16

Die aus Flachs zu gewinnende Ligninsäure wurde von POWELL und WHITTAKER<sup>2)</sup> gleichfalls mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert; das ausgefallene Produkt wurde mit Alkali behandelt, worin es unlöslich war, und schließlich zur Reinigung mit Salzsäure aus acetonischer Lösung gefällt. Es enthielt 25,6% Methoxyl. Die Unlöslichkeit in Alkali ist hervorzuheben.

Es sei noch erwähnt, daß A. FRIEDRICH und J. DIWALD<sup>3)</sup> ein nach GRÜSS hergestelltes Lignin mit 20,9% Methoxyl durch Methylierung in einen Methyläther mit 25,2% Methoxyl verwandeln konnten.

P. KLASON<sup>4)</sup> hat ein mit Chlorcalcium gefälltes Präparat von lignosulfonsaurem Kalk in der gleichen Weise schon vor den genannten Autoren methyliert. Von einem ursprünglichen Methoxylgehalte von 12,87% kam er so zu einem Methoxylgehalte von 19,7%. Mit der Methylierung von Ligninsulfonsäure haben sich E. HEUSER und S. SAMUELSEN<sup>5)</sup> eingehender befaßt. Sie methylierten 10 g der Säure bei Gegenwart von 200 g Natronlauge von 10% mit 65 g Dimethylsulfat. Das Methylierungsprodukt war in diesem Reaktionsgemisch schließ-

<sup>1)</sup> B. 54, 2417 (1921).

<sup>2)</sup> Soc. 125, 357 (1924).

<sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> B. 53, 1864 (1920).

<sup>5)</sup> Cell. 3, 78 (1922).

lich unlöslich; allerdings muß bei den angegebenen Mengenverhältnissen die Reaktion mit der Zeit sauer geworden sein, was beim Arbeiten mit Dimethylsulfat nach den Vorschriften der Literatur eigentlich vermieden werden sollte. Das Methylderivat wurde gut ausgewaschen und noch fünfmal nacheinander methyliert. Der Aschengehalt der Ligninsulfonsäure stieg bei diesen Operationen trotz sorgfältigen Auswaschens von 1,20 auf 5,06%. Über den Methoxylgehalt der einzelnen Präparate unterrichtet die nachstehende Tabelle 27. Die Zahlen beziehen sich auf aschenfreie Substanzen.

Tabelle 27.

Ligninsulfon- säure	1 mal	2 mal	3 mal	4 mal	5 mal	6 mal
	methyliert					
13,07	20,67	23,46	23,92	24,26	25,43	25,43

Die Ausbeuten betragen über 80% der Theorie. Die methylierte Säure war hellgelb, wurde aber beim Liegen an der Luft nach und nach dunkler. In Wasser, Petroläther, Äther und Mineralsäuren war sie ganz unlöslich, in Alkohol nur frisch hergestellt spurenweise löslich.

Die Methylierung von Ligninsulfonsäure in Gegenwart von Alkalien erscheint übrigens nicht unbedenklich. Daher arbeitete ich bei der Methylierung eines durch Dialyse gewonnenen Präparates von ligninsulfonsaurem Kalk wie folgt. Ein Dreihalskolben, der mit Rührer, Kühler und Tropftrichter versehen war, wurde mit einer Lösung des Salzes sowie überschüssigem Marmorpulver beschickt und in einem Wasserbade auf 60° erwärmt. Unter Rühren wurde das Dimethylsulfat durch den Tropftrichter eingebracht. Zur Zerstörung des gebildeten methylschwefelsauren Kalkes wurde schließlich auf 100° erwärmt, filtriert und dialysiert. Durch dreimalige Wiederholung der Methylierung wurde der Methoxylgehalt von ursprünglich 11,9% auf 15,9% gesteigert, wobei eine vierte Methylierung keine Erhöhung mehr ergab. Die Ausbeute war gut, das Präparat wasserlöslich.

#### b) Acetylierung.

H. PRINGSHEIM und H. MAGNUS<sup>1)</sup> haben sich mit der Acetylierung von WILLSTÄTTER-Lignin beschäftigt. Das in einem Gemisch von Pyridin und Essigsäureanhydrid aufgeschlammte Lignin ging nach und nach in Lösung und fiel beim Eingießen in Wasser in Form eines Acetylproduktes wieder aus. Aus Nadelholzlignin wurde ein Präparat mit 19,85, aus Weißbuchenlignin wurden Präparate mit 37,85, aus Strohlignin nach WILLSTÄTTER ein Präparat mit 27,2%

<sup>1)</sup> H. 105, 179 (1919).



Essigsäure gewonnen. WILLSTÄTTER-Lignin wird durch Acetylieren heller.

Eine aus einer Strohkochungslauge durch Ansäuern gewonnene Ligninsäure lieferte Acetylderivate mit 25,6 bzw. 26,9% Essigsäure. Die aus Flachs gewonnenen Ligninsäuren haben W. J. POWELL und H. WHITTAKER<sup>1)</sup> mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure acetyliert. Man erhält so ein Acetylderivat, welches in kalter Sodalösung unlöslich ist, indes leicht durch siedendes Wasser hydrolysiert wird. Das Acetat ist löslich in Aceton und Eisessig; in letzterem Lösungsmittel wurde sein Molekulargewicht nach der Gefriermethode bestimmt. Mehrere Bestimmungen unter Variation des Gehaltes ergaben die Zahlen 980, 1024, 1080, 890, im Mittel 980. Der Gehalt an Acetyl betrug 20,4%. Das Präparat wird als dunkelbraunes Pulver beschrieben.

Eine eingehende methodische Studie über die Acetylierung von Lignin WILLSTÄTTER aus Fichtenholz verdankt man E. HEUSER<sup>2)</sup>. 5 verschiedene Methoden wurden zur Acetylierung herangezogen. Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin sowie mit Acetylchlorid wurden die essigsäurereichsten Präparate gewonnen; diese enthielten im Mittel 32,5% Essigsäure. Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid allein dauerte die Operation länger als bei Gegenwart von Pyridin. Ein Zusatz von Natriumacetat zum Essigsäureanhydrid erwies sich nicht als günstig. Die Reaktionszeit war am kürzesten beim Arbeiten mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Salpetersäure. Die Präparate sind hell gefärbte Körper, unlöslich in Wasser und indifferenten Lösungsmitteln, und spalten beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Basen Essigsäure ab.

### c) Benzoylierung.

BECKMANN, LIESCHE und LEHMANN<sup>3)</sup> haben ihre eingehend studierte Ligninsäure aus Winterroggenstroh auch durch Darstellung von Benzoylderivaten charakterisiert. Die Bereitung erfolgte durch Schütteln von Benzoylchlorid mit Lösungen von Lignin in Natronlauge nach SCHOTTEN und BAUMANN. Weiter wurde die Benzoylverbindung auch in Pyridinlösung bereitet, indem pro Gramm Präparat 20 ccm Pyridin und 4 ccm Benzoylchlorid verwendet wurden. Die Aufarbeitung geschah durch Vermischen mit 200 ccm Schwefelsäure von 25% unter Zusatz von Eis, wobei sich ein zähes Öl abschied, das beim Behandeln mit Äther fest wurde. Zur Reinigung wurde in Pyridin gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Die Ausbeute betrug pro Gramm Lignin 1,35 g Produkt.

<sup>1)</sup> Soc. 125, 357 (1924); C. 1924, I, 2271.

<sup>2)</sup> Cell. 5, 13 (1924).      <sup>3)</sup> Z. Ang. 34, 285 (1921).

Benzoylbestimmungen wurden nicht ausgeführt; wohl aber Elementaranalysen und Methoxylbestimmungen. Das beim Arbeiten in Pyridin erhaltene Produkt stimmte hierbei mit dem Präparat aus Alkalilauge überein. Tabelle 28 enthält die Daten.

Es wurde auch ein Brombenzoylderivat durch Umsetzung in Äther hergestellt. Endlich gewannen die Autoren auch ein p-Nitrobenzoylderivat. Auch diese Präparate wurden analysiert. Das Bromderivat enthielt im Mittel 20,25% Br, das Nitroderivat im Mittel 4,25% N.

Tabelle 28.

Präparat	C	H	OCH <sub>3</sub>
aus Alkalilauge	68,7	5,3	10,8
aus Pyridin a)	68,4	4,8	10,7
„ b)	69,1	5,2	10,5

Aus ligninsulfonsaurem Kalk hat P. KLASON<sup>1)</sup> schon vor Jahren ein Umsetzungsprodukt mit p-Brombenzoylchlorid bereitet. Er arbeitete in alkalischer Lösung und isolierte sein Produkt durch Fällen der konzentrierten und filtrierten Lösung mit Alkohol. Das Präparat war mit Kaliumchlorid und Gips verunreinigt. KLASON berechnete aus seiner Analyse ein Verhältnis von 2 Atomen S zu 1,1 Atom Br in dem Präparat.

Auch DORÉE und HALL<sup>2)</sup> haben ihre Ligninsulfonsäure durch ein Benzoylderivat charakterisiert, welches sie durch Umsetzung von 5 g Lignosulfonsäure, 80 ccm Natronlauge von 10% und 18 g Benzoylchlorid gewannen. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und das abgeschiedene Präparat nach dem Auswaschen im Vakuum bei 40° getrocknet. Das Präparat, ein hellbraunes Pulver, war unlöslich in Wasser und Alkohol und kaum löslich in Pyridin. Eine Benzoylbestimmung wurde nicht durchgeführt. Die Elementaranalyse ergab 65,0% C, 5,6% H, 3,0% S und 26,4% O.

A. FRIEDRICH und J. DIWALD<sup>3)</sup> haben ihr nach dem Vorgang von GRÜSS bereitetes Ligninpräparat — das „Primärlignin“ — in ein Tribenzoat verwandelt.

#### d) Bildung von Phenylhydrazonen.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf ligninhaltige Materialien hat nur geringen Verbrauch der Hydrazinbase zur Folge. Bei der Umsetzung mit Ligninpräparaten treten häufig schwer zu beherrschende Oxydationen auf, welche dann natürlich eine einfache Deutung des Reaktionsproduktes nicht zulassen. Die näher beschriebenen Erfahrungen aus der neueren Literatur seien im folgenden angegeben.

F. PASCHKE<sup>4)</sup> hat sein Strohlignin mit der dreifachen Menge Phenyl-

<sup>1)</sup> Beiträge S. 20.

<sup>2)</sup> Soc. Ind. **43**, 257 (1924).

<sup>3)</sup> M. **46**, 31 (1925).

<sup>4)</sup> Cell. **3**, 19 (1922).

hydrazin erst auf dem Wasserbade, dann gelinde im Ölbad am Rückflußkühler erhitzt. Unter heftiger Reaktion entstanden Anilin, Wasser, Ammoniak und Benzol. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzin gewaschen, der tiefbraune Rückstand in Aceton gelöst und die filtrierte Lösung verdunsten gelassen. Es hinterbleibt ein braunes, stark lichtbrechendes Öl, welches allmählich zu einer festen amorphen Masse erstarrt. Zur Reinigung wird es wiederholt aus Aceton umgelöst; die Ausbeute beträgt 80% des Ausgangsmateriales. Das Produkt ist unlöslich in Wasser und Benzin, löslich in Alkohol und Tetrachloräthan. Es enthält 70,6% C, 5,7% H, 8,2% N.

POWELL und WHITTAKER<sup>1)</sup> geben an, daß Flachslignin ein Phenylhydrazon liefert, wenn man milde Bedingungen einhält. Es soll dann ein Mol Phenylhydrazin auf ein Mol der von ihnen aufgestellten Formel verbraucht werden. Die Reaktion kann jedoch weitergehen und zum Verbrauch von 3 Mol Base führen.

DORÉE und HALL<sup>2)</sup> lösten 5 g Ligninsulfonsäure in 30 ccm Wasser und versetzten mit einer Lösung von 5 g Phenylhydrazin, 2,5 g Eisessig und 6,5 g Natriumacetat in 30 ccm Wasser. Der reichliche rotbraune Niederschlag wurde sogleich nach dem Absitzen filtriert, gewaschen und im Vakuum bei 40° getrocknet. Die Analyse ergab 59,1% C, 5,9% H, 4,3% N, 4,5% S.

A. FRIEDRICH und J. DIWALD<sup>3)</sup> erhielten aus ihrem Lignin nach GRÜSS mit Phenylhydrazin ein Kondensationsprodukt, dem sie die Formel  $(C_{30}H_{27}NO_7(CH_3)_3)$  und das Molekulargewicht ca. 2000 zuschreiben; das Präparat reduziert FEHLINGS Lösung nicht. Ein Hydrazon müßte 2 Atome N im Molekül enthalten. Auch mit Semicarbazid entstand ein Kondensationsprodukt.

#### e) Säurederivate.

Versuche aus brombenzoylierter Ligninsulfonsäure mit Hilfe von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid ein Säurechlorid zu bereiten, gelangen nicht.

Ein interessantes Derivat der Ligninsulfonsäure, welches in den letzten Jahren vielfach untersucht wurde, liegt in den Fällungen vor, welche aus Lösungen der Ligninsulfonsäuren bei Zusatz von Salzen aromatischer Amine ausfallen. Zur Fällung eignet sich besonders  $\beta$ -Naphthylamin. Versetzt man Sulfitablauge, welche vom locker gebundenen Sulfit befreit wurde, mit dem salzsauren Salz dieser Base, so entsteht eine schön gelbe Fällung. Aus einem Liter frischer Ablauge mit etwa 10% Trockensubstanz erhält man ca. 41 g, aus Lauge, welche jahrelang gestanden hat, etwa 50 g. Hat man Ligninsulfonsäure aus einer Ablauge vollständig mit dem Chlorhydrat des  $\beta$ -Naphthylamins

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Soc. Ind. **43**, 257.

<sup>3)</sup> l. c.

in salzsaurer Lösung ausgefällt, so erhält man, wenn man die von der Fällung getrennte Lösung 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, durch neuerlichen Zusatz des Salzes die gleiche gelbe Fällung, deren Menge verglichen mit der ersten Fällung jedoch sehr gering ist. Das Ligninsulfonsäure Calcium liefert bei Fällung mit  $\beta$ -Naphthylamin zu 98,5% ein gelbes Produkt. Durch Fällen von Abfallauge in nahezu neutraler Lösung erhält man indes ein rotes Präparat. Diese Befunde KLASON<sup>1)</sup> werden ergänzt durch Angaben von DORÉE und HALL<sup>2)</sup>, welche aus der Lauge des Holzaufschlusses mit schwefliger Säure Ligninsulfonsäure fast quantitativ ausfällen konnten. Nach HÄGGLUND<sup>3)</sup> wird indes aus der von DORÉE und HALL benutzten Lauge nur 60% des Gesamtlignins mit  $\beta$ -Naphthylamin ausgefällt. Dies scheint jedoch nach den neuerlichen Angaben<sup>4)</sup> der Autoren ein Irrtum zu sein. Auch die Sulfonsäure MELANDERS<sup>5)</sup> gibt ein schwer lösliches Naphthylaminsalz.

Die Fällungen sind in Wasser nur sehr wenig löslich. In der Fällungsflüssigkeit erwärmt, schmilzt die Substanz bei etwa 70° zu einer dickflüssigen Masse. Nach dem Trocknen ist sie unschmelzbar und in Methylalkohol nahezu unlöslich. Frisch gefällt zerfließt die Substanz in Methylalkohol zu einer teigigen Masse. Bleibt die methylalkoholische Lösung längere Zeit stehen, so setzt sich an der Wandung des Gefäßes eine Salzkruste ab, welche erkennbar kristallinisch ist und starke Lichtbrechung und deutliche Doppelbrechung zeigt. Diese Angabe wäre doch genauer zu verfolgen.

Die Angaben über das Verhalten der Fällungen gegen Alkalien sind widerspruchsvoll. Als KLASON ein Präparat mit verdünntem Alkali in gelinder Wärme behandelte, ging es in Lösung, und Naphthylamin fiel aus. Nach dem Entfernen des letzteren mit Hilfe von Äther wurde die erhaltene klare rotbraune Flüssigkeit mit Salzsäure stark angesäuert; es entstand eine gelbe Fällung, die in Eigenschaften und Zusammensetzung der ursprünglichen Fällung glich. Nach KLASON wird also das Naphthylamin bei der Alkalibehandlung nur zum Teil aus dem Präparat entfernt. Löst man nach diesem Autor eine  $\beta$ -Naphthylaminfällung in überschüssigem Alkali, extrahiert sodann die freie Base vollständig, säuert die Lösung mit Salzsäure an und versetzt wieder mit salzsaurem Naphthylamin, so erhält man eine Fällung mit 2,9% N; die erste Fällung hatte 2,1% N enthalten. DORÉE und HALL schreiben ihren Fällungen Salzcharakter zu, weil sie sich mit Alkali und Pyridin zersetzen ließen. HINTIKKA<sup>6)</sup> behandelte ein Präparat mit Alkali, ent-

<sup>1)</sup> Arbeiten von P. KLASON über Naphthylaminsalze der Ligninsulfonsäure: B. 53, 706, 1862, 1864 (1920); 55, 448 (1922); 58, 375, 1761 (1925).

<sup>2)</sup> Soc. Ind. 43, 257 (1924).      <sup>3)</sup> Cell. 6, 29 (1925).

<sup>4)</sup> Soc. Ind. 44, 270 (1925).      <sup>5)</sup> Cell. 2, 29 (1925).

<sup>6)</sup> Cell. 4, 93 (1923).

fernte das  $\beta$ -Naphthylamin und fällte die klare Lösung mit Salzsäure; diese Fällung enthielt nach seiner Angabe nur 0,4% N.

Die nachfolgende Tabelle 29 unterrichtet über den Stickstoffgehalt, den Schwefelgehalt, sowie über die Bedingungen der Gewinnung verschiedener in der Literatur erwähnter Präparate.

Tabelle 29.  $\beta$ -Naphthylaminderivate von Ligninsulfonsäuren.

Nr.	Bildungsbedingungen	N	S	Autor
1	Frische Sulfitlauge, gefällt in saurer Lösung, Mittel von 5 Werten	2,0	5,3	P. KLASON
2	Frische Sulfitlauge, mit Kochsalz in 4 Fraktionen gefällt, jede Fraktion für sich umgesetzt. Zahlen der 4 Fraktionen	2,5 2,2 2,3 2,2	5,7 5,7 5,9 5,7	„ „ „ „
3	Die verbleibende Lauge direkt gefällt	2,2	5,7	„
4	Frische Sulfitlauge, in nahezu neutraler Lösung gefällt	3,0	3,7	„
5	„Bei geeigneter Säurekonzentration“	1,4	—	„
6	Ohne Säure mit freiem $\beta$ -Naphthylamin und Kochsalz	1,7	—	„
7	Lauge aus einem Kochversuch bei 50°, salzsauer	—	3,8	„
8	Lauge nach Cross und Engelstad	2,1	4,6	DORÉEU.HALL
9	„ „ „ „ „	4,3	4,7	E. HÄGGLUND

Auf die Zusammensetzung der Fällungen ist, wie sich gezeigt hat, der Schwefeldioxydgehalt der verwendeten Lösungen von großem Einfluß. Durch Steigerung desselben kann man auch den Schwefelgehalt der Fällungen erheblich steigern, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

Tabelle 30.

Nr.	Bildungsbedingungen	N	S	Autor
1	Sulfitablauge	—	4,4	P. KLASON
2	Sulfitablauge von 1, mit Schwefeldioxyd gesättigt, 2 Tage auf 100° erhitzt	—	5,7	„
3	Lauge wie vorher, mit Schwefeldioxyd gesättigt, 5 Tage auf 100° erhitzt	—	7,8	„
4	Lauge von 2, mit Schwefeldioxyd gesättigt, 12 Stunden auf 120° erhitzt	3,5	8,3	„
5	Lauge von 4, gefällt in fast neutraler Lösung	5,2	6,3	„
6	Jahrelang stehende Lauge	—	5,3	„

Auch mit  $\alpha$ -Naphthylaminsalz erhält man Fällungen. Diese sind viel heller als die  $\beta$ -Derivate; ihre analytischen Daten sind sehr ähnlich Nr. 1 von Tabelle 29. Die Fällung in nahezu neutraler Lösung ist rot. Wird eine Fällung mit Alkali in geringem Überschuße bei gewöhnlicher

Temperatur behandelt, die freie Base mit Äther extrahiert, und sodann angesäuert, so kann man durch neuerlichen Zusatz von  $\alpha$ -Naphthylaminsalz die ursprüngliche Fällung wieder gewinnen. Außer mit den beiden Naphthylaminen geben die Ligninsulfonsäuren auch mit anderen Basen, so Anilin und Toluidin, Fällungen. Diese haben unter Umständen den Charakter von Salzen, unter anderen Umständen den Charakter von Kondensationsprodukten.

Die Fällungen mit salzsaurem  $\beta$ -Naphthylamin erfolgen auch bei Anwendung von Derivaten der Ligninsulfonsäuren; auch lassen sie sich ihrerseits in Derivate verwandeln. Man kann Naphthylaminfällungen auch acetylieren. Man kann auch aus methylierter Ligninsulfonsäure die Fällung erhalten. Als  $\alpha$ -ligninsulfonsaures Salz in konzentriertem Ammoniak gelöst und die Lösung mehrere Tage auf  $100^{\circ}$  erhitzt wurde, konnte aus dem erstarrten Rückstand nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks ein gelbbraunes  $\beta$ -Naphthylaminsalz hergestellt werden. Es enthielt 60,0% C, 5,9% H, 4,6% N und 5,1% S.

Auch bei gleichzeitiger Einwirkung von Hydroxylamin, sowie Semicarbazid erhält man Derivate. Fügt man zu  $\alpha$ -ligninsulfonsauren Salzen erst salzsaures Hydroxylamin und dann salzsaures  $\beta$ -Naphthylamin, so erhält man fast sogleich einen rein weißen Niederschlag; dieser schmilzt bei gelindem Erwärmen der Flüssigkeit zu einer dickflüssigen lichtgelben Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur zu einem spröden Harz erstarrt. Das Produkt ist luftbeständig, verliert bei  $100^{\circ}$  5,3%  $H_2O$ , bei  $120^{\circ}$  8,5%  $H_2O$ . Beim Erhitzen auf  $130^{\circ}$  wird noch 1 Mol Wasser entfernt. Das entwässerte Salz gibt bei der Destillation mit Alkali Ammoniak ab; nach KLASON 40% eines Betrages, der abgegeben werden müßte, wenn ein Oximkomplex in einen Nitrilkomplex übergegangen wäre. Das „ $\beta$ -Naphthylaminsalz der  $\alpha$ -Ligninoximsulfonsäure“ enthält 55,9% C, 5,9% H, 3,2% N und 5,0% S; überdies 8,5%  $H_2O$ . Bereitet man eine Fällung in ähnlicher Weise mittels salzsaurem Semicarbazid, so treten ähnliche Erscheinungen auf. Das Produkt enthält 59,9% C, 5,8% H, 5,2% S, 6,8%  $H_2O$ .

Sulfitablaugen von Kiefer, Birke, Eiche, Erle, Salweide und Buche geben die gleiche Naphthylaminfällung wie Sulfitablauge aus Fichtenholz. Auch in den krautartigen Pflanzen wird das Lignin beim Sulfitkochprozeß gelöst, und die Lösungen geben mit  $\beta$ -Naphthylaminsalz gelbe Fällungen. Diese sind jedoch wesentlich anders zusammengesetzt als die Salze, welche man aus den Abblaugen der Hölzer erhält.

f) Die Ergänzung der analytischen Daten durch das  
Studium von Ligninderivaten.

Die Herstellung von Derivaten der Lignine gestattet es, Schlüsse auf die Art und die Menge der in ihnen vorhandenen reaktionsfähigen

Gruppen zu ziehen. Aus der Möglichkeit, Methyl-, Acetyl- und Benzoyl-derivate herzustellen, folgt mit Sicherheit, daß in den betreffenden Ausgangsmaterialien Hydroxylgruppen enthalten sein müssen. In einzelnen Fällen ist allerdings die Möglichkeit, daß Hydroxylgruppen erst unter den Bedingungen der Präparation entstanden sind, nicht ganz von der Hand zu weisen. Diese Möglichkeit besteht manchmal bei Methylierungen mit Dimethylsulfat und Alkali; insbesondere beim WILLSTÄTTER-Lignin, welches an und für sich überhaupt nicht in Alkali löslich ist, wäre eine Ergänzung des Tatsachenmaterials sehr wünschenswert. In diesen und anderen Fällen würde sich das Arbeiten mit Diazomethan empfehlen. Besonders bei solchen Präparaten, welche in Aceton löslich sind, wäre die Anwendung dieses Methylierungsverfahrens ohne weiteres erfolgreich<sup>1)</sup>. Faßt man aber die Ergebnisse der Acetylierung ins Auge, so ist es doch wieder wahrscheinlich, daß Hydroxylgruppen in allen Ligninen, und nicht nur in den in kaltem Alkali löslichen, von vornherein enthalten sind.

Aus den Ergebnissen derjenigen Bewirkungen, welche auf Modifikationen an Hydroxylgruppen hinauslaufen, läßt sich nun berechnen, welcher Prozentsatz an Hydroxyl in den betreffenden Präparaten vorhanden gewesen sein muß. Die nachfolgende Tabelle 31 enthält die Ergebnisse solcher Berechnungen.

In der Tabelle fällt auf, daß man durch Acetylierung im allgemeinen mehr freie Hydroxylgruppen nachweisen kann als durch Methylierung. Auch bei der Benzoylierung gilt Ähnliches; das „Primärlignin“ lieferte nur ein Monomethylprodukt, jedoch ein Tribenzoat. A. FRIEDRICH und J. DWALD<sup>2)</sup> denken da an die Möglichkeit, daß bei der Benzoylierung das Hydrat eines Aldehyds reagiert habe. Alle diese Erscheinungen können auch darauf hindeuten, daß von der Acetylierung oder Benzoylierung auch sekundäre Alkoholgruppen erfaßt werden. Die Erscheinungen bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali sprechen dagegen sehr für Phenolhydroxyl.

Aus den Methoxylzahlen, welche die einzelnen Präparate an sich schon zeigen, läßt sich die Anzahl der gebundenen Hydroxyle berechnen. Es ist nun auffällig, daß die Methoxylzahlen der verschiedensten Lignine voneinander nur sehr wenig abweichen; meistens liegen die Methoxylgehalte zwischen 14 und 15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und hieraus berechnet sich eine Anzahl von 4 gebundenen Hydroxylgruppen bei einem Molekulargewicht von 800. Dies ist im Durchschnitt auch die Zahl der freien Hydroxylgruppen für die angegebene Molekulargröße, wobei jedoch erhebliche Schwankungen zu beobachten sind. In jedem Ligninpräparate ist jedoch mindestens eine freie Hydroxylgruppe nachzuweisen. Dies gilt

<sup>1)</sup> Vgl. B. ELSNER, HÖNIG-Festschrift, S. 43.

<sup>2)</sup> M. 46, 31 (1925).

sowohl für Ligninsulfonsäure, in welcher bei sehr vorsichtiger Methylierung nur eine neue Methoxylgruppe eingeführt wird, wie auch für das „Primärlignin“, welches bei besonders vorsichtiger Darstellung gleichfalls nur eine durch Methylierung nachweisbare freie Hydroxylgruppe besitzt.

Tabelle 31.

Nr.	Bezeichnung	eingeführte Gruppe	ausgedrückt in %	daraus freies Hydroxyl in %	Zahl d. freien OH-Grupp. (Mol.-G. ca. 800)	Autor
1	Willstätter-Lignin	Methyl	11,7 OCH <sub>3</sub>	6,7	3	E. HEUSER, SCHMITT und GUNKEL
2	„	Acetyl	15,6 CH <sub>3</sub> CO	6,6	3	H. PRINGSHEIM und MAGNUS
3	„	„	29,7 „	14,7	7	„
4	„	„	21,3 „	9,6	4—5	„
5	„	„	25,4 „	12,0	5—6	E. HEUSER
6	Alkalilignin	Methyl	8,3 OCH <sub>3</sub>	4,7	2	B. HOLMBERG und WINTZELL
7	„	„	10,7 „	6,2	3	W. J. POWELL u. WHITTAKER
8	„	Acetyl	20,5 CH <sub>3</sub> CO	9,1	4	H. PRINGSHEIM und MAGNUS
9	„	„	16,0 „	11,2	5	W. J. POWELL u. WHITTAKER
10	„	Brombenzoyl	20,3 Br	8,1	4	E. BECKMANN, LIESCHE und LEHMANN
11	„	Nitrobenzoyl	4,3 N	9,9	4—5	„
12	Ligninsulfonsäure	Methyl	6,8 OCH <sub>3</sub>	4,3	2	P. KLASON
13	„	„	12,4 „	8,0	4	E. HEUSER und SAMUELSON
14	„	„	4,0 „	2,5	1	Eigener Versuch
15	Primärlignin	Methyl	4,0 OCH <sub>3</sub>	2,2	1	A. FRIEDRICH u. DIWALD
16	„	Benzoyl	—	—	3	„

In ähnlicher Weise läßt sich aus dem weit spärlicheren Materiale über Hydrazone von Ligninen eine Berechnung über die Anzahl vorhandener Carbonylgruppen führen. Allerdings erscheint es mir nicht statthaft, aus Reduktionszahlen Carbonylzahlen oder speziell Aldehydzahlen zu berechnen, da FEHLINGS Lösung wohl nicht nur von Aldehyden reduziert wird.

Die unmittelbaren Ergebnisse der Analyse finden ihren knappsten Ausdruck in einer Formel. Als knappster Ausdruck der analytischen Daten hat eine Formel auch dann ihren Wert, wenn es sich wie im Falle



der Ligninpräparate um amorphe Stoffe von fraglicher Einheitlichkeit handelt. Durch die Gruppenbestimmungen lassen sich nun solche Formeln noch weiter auflösen. Die nachfolgende Tabelle 32 enthält einige Versuche dieser Art.

Tabelle 32.

Nr.	Bezeichnung	Formel	Auflösung	Autor
1	Alkalilignin (aus Stroh)	$C_{40}H_{44}O_{15}$	$C_{36}H_{28}O_7$ { $(OCH_3)_4$ $(OH)_4$	E. BECKMANN O. LIESCHE u. F. LEHMANN
2	Alkalilignin (aus Flachs)	$C_{45}H_{48}O_{16}$	$C_{40}H_{30}O_6$ { $(OCH_3)_4$ $(OH)_5$ CHO	J. POWELL u. H. WITTAKER
3	„Primärlignin“	$C_{39}H_{38}O_{14}$	$C_{33}H_{30}O_3$ { $(OCH_3)_3$ $(OOCH_3)_2$ OH $(OH)_2$ CO	A. FRIEDRICH und J. DIWALD
4	Ligninsulfonsäure	$C_{26}H_{30}O_{12}S$	$C_{21}H_{15}O_2$ { $SO_3H$ $(OCH_3)_2$ $(OH)_2$ CHOH CH <sub>2</sub> OH CHO	C. DORÉE und L. HAKL
5	Ligninsulfonsäure	$C_{40}H_{44}O_{17}S_2$ Ba	$C_{36}H_{32}O_7$ { $(SO_3)_2Ba$ $(OCH_3)_4$	P. KLASON

Für das Alkalilignin sind ähnliche Formeln auch bei B. HOLMBERG und T. WINTZELL zu finden. E. BECKMANN und seine Mitarbeiter haben ferner auch eine Formel mit 42 Kohlenstoffatomen ins Auge gefaßt. Für das Sodalignin nimmt F. PASCHKE eine Formel  $C_{40}H_{45}O_{13}$  an. Für die Ligninsulfonsäuren haben M. HÖNIG und J. SPITZER verschiedene Formeln annehmen müssen, die sich zum Teil an die Formel von P. KLASON anschließen. Die Analysendaten des letzteren stimmen übrigens besser mit der Formel  $C_{43}H_{50}O_{18}S_2Ba$  überein. Von MELANDER sind für die Ligninsulfonsäuren, die er isolierte, verschiedene Formeln mit 31 Kohlenstoffatomen angenommen worden. Wenn man den in Tabelle 22 angegebenen Mittelwert für den organischen Komplex der Ligninsulfonsäuren ins Auge faßt, so ergibt sich die Formel  $C_{40}H_{52}O_{12}$ , wobei man auf ein Molekulargewicht von 750 kommt.

## 2. Derivate durch sonstige Modifikationen.

Nunmehr werden die Veränderungen besprochen, welche bei gelinden Angriffen auf die Stammsubstanz der Ligninpräparate zu beobachten sind. Der Verlauf der Halogenierung läßt das Vorhandensein von Doppelbindungen, der Verlauf der Nitrierung überdies das Vorhandensein von aromatischen Komplexen als möglich erscheinen. Verschiedene

Kondensationsreaktionen deuten vielleicht auf hydroaromatische Komplexe hin. Doch sind alle diese Dinge weit unsicherer als die Erfahrungen des vorstehenden Paragraphen, und wir wollen uns mit der Darlegung der Tatsachen begnügen.

Bei der Einwirkung von Halogenen oder von Salpetersäure auf genuines Lignin ließ sich wiederholt teilweise oder völlige Zerstörung des Ligninkomplexes erzielen. Es sei hier das zerstörende und langwierige Aufschlußverfahren von H. MÜLLER<sup>1)</sup> genannt, welches in der wiederholten Anwendung von Brom und Alkali besteht. Auch sind hier wohl neuere Patente von P. KRAIS<sup>2)</sup> zu erwähnen, nach welchen mit Salpetersäure aufgeschlossen wird. Im folgenden sollen jedoch nur solche Erfahrungen dargestellt werden, nach welchen durch Halogen oder Nitrogruppen substituierte Präparate aus ligninhaltigen Materialien oder Ligninen entstehen.

#### a) Halogenierung.

Zur Halogenierung sind freie Halogene, Hypochlorit, Hypobromit, Chlorkalk sowie verschiedene halogenhaltige Verbindungen herangezogen worden.

Mit den Verhältnissen bei der Jutfaser haben sich CROSS und BEVAN<sup>3)</sup> eingehend beschäftigt. Chlor wirkt auf trockene Jutfaser bei 60—80° nicht ein, wohl aber erfolgt starker Angriff, wenn die Jutfaser feucht ist. Brom wird nur lose von Jute gebunden, bringt man es jedoch abwechselnd mit Alkali zur Anwendung, so wird der Ligninkomplex schließlich völlig zerstört. Die Jutfaser vermag auch Jod in lockerer Form zu binden. Bei Berührung mit n/10-Jodlösung werden 12,9 und 13,3, bei Berührung mit n/50-Jodlösung werden 6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Jod gebunden.

Wenn man Chlor bei Anwesenheit von Wasser auf ligninhaltige Materialien einwirken läßt, so entstehen, wie CROSS und BEVAN<sup>4)</sup> fanden, chlorierte Produkte. Die Autoren haben diesen den Namen Chlorlignon gegeben. Sie benutzten den Vorgang der Chlorierung zur Ausarbeitung einer Rohfaserbestimmung, welche sie am Beispiel der Jutfaser erprobten. Die Chlorabsorption der feuchten Faser betrug bei Jute im Durchschnitt etwa 15<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Das durch Einwirkung eines Chlorstroms auf das feuchte Material gebildete Produkt läßt sich durch verdünnte Natronlauge oder durch Natriumsulfitlösung herauslösen. Beim Lösen wird blutrote Färbung beobachtet.

In diesem Zusammenhang sei an die bereits besprochene Reaktion von MÄULE erinnert. Bei ihr werden ligninhaltige Materialien erst mit

<sup>1)</sup> Die Pflanzenfaser, S. 27; zit. bei SCHWALBE, Chemie d. Cellulose, 617 (1911).

<sup>2)</sup> D.R.P. 391 713 Kl. 55 b u. 395 191 Kl. 55 b.

<sup>3)</sup> Cellulose, 137 (1903).

<sup>4)</sup> R. Cell. 1, 95, 102 (1893).

Permanganatlösung, dann mit Salzsäure und schließlich mit Ammoniak behandelt. Permanganat und Salzsäure liefern Chlor, dieses erzeugt chlorlignonähnliche Produkte, und die Eigenschaft des Chlorlignins, in Alkalien mit roter Farbe löslich zu sein, bildet offenbar die Grundlage der Reaktion.

Das Chlorlignon von CROSS und BEVAN ist außer in Alkali auch in Alkohol löslich. Man kann es aus alkalischer Lösung durch Ansäuern, aus alkoholischer Lösung durch Verdünnen mit Wasser in Form gelber Flocken isolieren. Bei der Reaktion hat das Chlor nicht nur substituierend, sondern auch oxydierend gewirkt. Die Analyse ergab die Werte 42,8<sup>o</sup>/<sub>o</sub> C, 3,4<sup>o</sup>/<sub>o</sub> H, 26,4<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Cl, 27,4<sup>o</sup>/<sub>o</sub> O. Durch Sublimation sowie durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff entstanden geringe Mengen kristallinischer Stoffe. Das Sublimat gab mit Dimethylanilin eine Blaufärbung, das in Äther aufgenommene Reduktionsprodukt zeigte Blaufärbung beim Hinzufügen von Barytwasser. Die Autoren schließen im ersten Falle auf Chlorchinon, im zweiten auf Trichlorpyrogallol. Chlorlignon läßt sich in eisessigsaurer Lösung bis zu einem Chlorgehalte von 33,7<sup>o</sup>/<sub>o</sub> weiter chlorieren.

Im Anschluß an diese Untersuchungen studierten HEUSER und SIEBER<sup>1)</sup> die Chlorierung von Fichtenholz. Durch Bestimmung der gebildeten Salzsäure stellten sie zunächst den quantitativen Verlauf des Prozesses fest. Fichtenholz nimmt in der ersten halben Stunde der Chlorierung 20<sup>o</sup>/<sub>o</sub> seines Gewichtes an Chlor auf; hierbei verschwinden die Ligninreaktionen mit Phloroglucin-Salzsäure, sowie mit essigsauerm Anilin. Nach zweistündiger Chlorierung ist der Chlorverbrauch auf 31<sup>o</sup>/<sub>o</sub> gestiegen; auch sind sämtliche Ligninreaktionen verschwunden. Im weiteren Verlaufe steigt die verbrauchte Chlormenge auch bei langer Dauer der Einwirkung nur mehr wenig an.

Zur Bestimmung des an Fichtenholz gebundenen Chlors wurde mit Wasser gut ausgewaschen, mit Natronlauge von 1<sup>o</sup>/<sub>o</sub> behandelt, die alkalische Lösung im Nickeltiegel eingedampft, die Temperatur auf 350<sup>o</sup> gesteigert und 1/2 Stunde lang auf dieser Höhe erhalten. Die sodann in üblicher Weise vorgenommene Chlorbestimmung ergab, daß das Fichtenholz 9,5<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Chlor in organische Bindung aufgenommen hatte. Der größere Teil des Chlors hatte also oxydierend gewirkt.

Immerhin scheint bei Einhaltung genau angegebener Bedingungen der Chlorverbrauch eines ligninhaltigen Materials eine konstante Größe zu sein, oder sich doch wenigstens einer bestimmten Grenze zu nähern. Es ist bereits im Abschnitt 1 des 3. Kapitels mitgeteilt worden, daß eine indirekte Methode zur Bestimmung des Ligningehaltes auf der Ermittlung der sogenannten Chlorzahl beruht. Hierauf sei an dieser Stelle nur verwiesen.

<sup>1)</sup> Z. Ang. 26, 801 (1913).

HEUSER und SIEBER haben das chlorierte Produkt aus dem Fichtenholz mit Hilfe von absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde nach dem Einengen in Eiswasser eingegossen; hierbei schieden sich gelbe Flocken ab, deren Menge 7,1% vom Gewichte des trockenen, harz- und aschefreien Holzes betrug. Die Ausbeute war also schlecht. Die Analyse ergab 47,0% C, 4,6% H, 22,7% Cl, 25,7% O.

CROSS und BEVAN haben aus Jutefaser auch bromhaltige Produkte gewonnen. Man erhält solche, wenn man Jutefaser in einem Gemisch von Chlorzink und Salzsäure auflöst und hernach das Halogen einwirken läßt. Die Präparate erhalten 10—19% Brom. Es wurde auch ein Bromderivat mit 23,3% Br isoliert.

Unter den bromhaltigen Präparaten, welche direkt aus genuinem Lignin zu gewinnen sind, muß hier nochmals das Produkt erwähnt werden, welches P. KARRER und F. WIDMER<sup>1)</sup> beim Aufschluß von Holz, Stroh und ähnlichen Stoffen mit Acetylbromid erhielten. Über dieses Produkt sind neuerdings einige Angaben gemacht worden<sup>2)</sup>. Die Präparate haben nicht immer konstante Zusammensetzung. Ihr Bromgehalt liegt zwischen 10 und 18%, ihr Acetylgehalt beträgt 26—28% Acetyl. Der Methoxylgehalt von Präparaten mit etwa 10% Brom betrug etwa 7—8%.

E. HÄGGLUND<sup>3)</sup> hat Lignin WILLSTÄTTER bei 0° mit feuchtem Chlor behandelt und dabei Produkte mit etwa 46% Cl erhalten. Die Sublimation lieferte jedoch keine Chlorchinone, die Reduktion kein Trichlorpyrogallol. Übrigens konnten auch HEUSER und SIEBER aus ihrem Chlorprodukt keine definierten aromatischen Substanzen gewinnen.

A. FRIEDRICH und J. DIWALD<sup>4)</sup> haben ihr „Primärlignin“ in eisessigsaurer Lösung bromiert; die entstehenden Produkte wurden mit Wasser ausgefällt und von Spuren anhaftenden Broms mit Wasserdampf befreit. Bei der Bromierung entstand Bromwasserstoff. Die Produkte enthielten je nach der Einwirkungsdauer der eisessigsäuren Bromlösung 4, 5 und 6 Atome Brom; sie schienen im übrigen stark verändert, insbesondere im Methoxylgehalte.

CROSS und BEVAN haben aus Ligninsäuren Chloride sowie auch Bromide bereitet. Derartige Substanzen sind neuerdings von POWELL und WHITTAKER<sup>5)</sup> beschrieben worden. Diese Autoren suspendierten 10 g fein gepulvertes Alkalilignin in 80 ccm Tetrachlorkohlenstoff und leiteten Chlor im langsamen Strome hindurch. Die Farbe der Substanz geht von Dunkelbraun in Hellrot über, und reichliche Mengen Salzsäure entweichen. Sobald die Entwicklung von Salz-

<sup>1)</sup> Helv. 4, 700 (1921).

<sup>2)</sup> P. KARRER u. B. BODDING-WIGER, Helv. 6, 817 (1923).

<sup>3)</sup> Ark. f. Kemi 7, Nr. 8, 17 (1918).

<sup>4)</sup> l. c.

<sup>5)</sup> l. c.

säure völlig aufgehört hat, wird abfiltriert, gut ausgewaschen und aus einer Lösung in Aceton mit Salzsäure ausgefällt. Die Präparate sind in kalten Alkalien löslich. Sie enthalten 5,2%  $\text{OCH}_3$  und 35,1% Cl. Dieses Chlorlignin läßt sich auch acetylieren; das Acetylderivat enthält 4,1%  $\text{OCH}_3$ , 30,4% Cl und 14,9%  $\text{COCH}_3$ . Bei der Einwirkung von Alkali wird ein Teil des Chlors aus dem Chlorlignin abgespalten; letzteres enthält dann nur mehr 20,8% Cl.

In gleicher Weise ließen sich auch bromierte Präparate gewinnen. Das Bromlignin ist ein dunkelrotes Pulver, löslich in Alkalien und acetylierbar. Es enthält 28,0% C, 1,5% H, 55,2% Br, 15,3% O und 1,8%  $\text{OCH}_3$ . Die Acetylderivate der halogenhaltigen Lignine sind viel leichter zu hydrolysieren als die Acetylderivate der Ausgangspräparate.

Die Ablaugen der Zellstofffabrikation sind wiederholt in Verfolgung technischer Ziele mit Halogenen in Reaktion gebracht worden. Im Zusammenhang mit anderen Erfahrungen ist hier von Interesse, daß man Sulfitablaugen durch Einwirkung von Chlorkalk entschwefeln kann. Chlorgas liefert mit Sulfitablaugen schwer lösliche gelbe bis blutrote Produkte, die übrigens außer Chlor auch Schwefel enthalten. Ein solches Produkt erhielt KRAUSE<sup>1)</sup> auch bei Anwendung von Chlorkalk und Salzsäure. LINDSEY und TOLLENS<sup>1)</sup> haben ein ähnliches Präparat bei Anwendung von Brom erhalten, eine Substanz also, die als Bromderivat von Ligninsulfonsäure betrachtet werden kann. Neuerdings bromierten DORÉE und HALL<sup>2)</sup> Ligninsulfonsäure in Essigsäure von 75% mit Hilfe einer Lösung von Brom in Eisessig. Ihr Präparat enthielt 26,7% Brom, 3,6% S, demnach im Verhältnis 2,9 Atome Brom auf 1 Atom S.

Es seien noch einige Angaben der Literatur erwähnt, bei denen halogenhaltige Ligninpräparate durch Einwirkung von halogenhaltigen Verbindungen auf Lignine dargestellt wurden. H. TROPSCH<sup>3)</sup> kochte WILLSTÄTTER-Lignin aus Kiefernstämmchen 3 Stunden lang mit Antimonpentachlorid und etwas Jod. Unter starker Salzsäureentwicklung ging das Lignin in Lösung. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure erwärmt, filtriert und frei von Antimon gewaschen. Es hinterließ ein braunes Pulver von kampherartigem Geruch. Dieses lieferte beim Erhitzen im Vakuum ein leicht flüchtiges Sublimat, welches als Perchloräthan erkannt wurde, und außerdem eine etwas schwerer flüchtige, gleichfalls kristallisierte Verbindung, in welcher anscheinend Hexachlorbenzol vorlag. Die Hauptmasse des viel Chlor enthaltenden Reaktionsproduktes schmolz bei 200° zu einer dunkelbraunen, fast schwarzen zähen Masse.

F. PASCHKE<sup>4)</sup> hat sein Alkalilignin aus Stroh — „Sodalignin“, Nr. 16

<sup>1)</sup> Zit. bei SCHWALBE, *Chemie d. Cellulose*, 418 (1911).

<sup>2)</sup> *Soc. Ind.* 43, 257 (1924). <sup>3)</sup> *Abh. Kohle* 6, 301 (1923). <sup>4)</sup> *Cell.* 3, 19 (1922).

der Tabelle 8 —, mit Sulfurylchlorid sowohl in der Kälte als auch bei 100° in der Bombe in Reaktion gebracht. Auch hat er es mit Phosphor-pentachlorid umgesetzt, indem er das Reaktionsgemisch in Tetrachlor-äthan anfangs kühlte und schließlich erwärmte. Er erhielt chlorhaltige Produkte, welche ihren Methoxylgehalt mehr oder weniger vollständig verloren hatten. Den 3 Präparaten schreibt er folgende Formeln zu:  $C_{37}H_{42}Cl_3O_{12}$ ,  $C_{36}H_{32}Cl_{11}O_{10}$ ,  $C_{38}H_{46}Cl_5O_{15}$ .

#### b) Nitrierung.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf WILLSTÄTTER-Lignin ist von FRANZ FISCHER und H. TROPSCH<sup>1)</sup> studiert worden. Es zeigte sich, daß Lignin sowohl von konzentrierter als auch von weniger starker Salpetersäure unter Bildung stark saurer und leicht löslicher Abbauprodukte angegriffen wird. Der Bildung dieser Abbauprodukte geht jedoch die eines orangeroten Körpers voraus, der bei geeigneter Führung der Operation als Hauptprodukt gefaßt werden kann; in ihm liegt ein Nitroprodukt vor.

Zur Bereitung des Nitrokörpers werden 150 g WILLSTÄTTER-Lignin mit 1 Liter 5 n-Salpetersäure übergossen, die Reaktion zunächst durch Kühlen gemäßigt, später aber durch Erwärmen gefördert, bis das gebildete Nitroprodukt in allen Teilen eine gleichmäßige orangerote Färbung angenommen hat. Zu langes Erwärmen ist zu vermeiden, da es die Ausbeuten beeinträchtigt. Das abgesaugte Produkt wird zuerst mit 5 n-Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Es stellt so ein gelbes leicht zerreibliches Pulver dar, das im besten Falle in einer Ausbeute von 60% des Lignins gewonnen wird. Zur Reinigung löst man in Alkohol, kühlt und fällt mit Hilfe von trockenem Salzsäuregas das Nitrolignin als gelben leicht filtrierbaren amorphen Niederschlag aus. Das Produkt ist unlöslich in sauerstofffreien organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Äther und Wasser, vermag jedoch in letzterem bei längerem Waschen kolloide Lösungen zu geben. Löslich ist es in Alkohol und besonders in Aceton. Die Reinigung ist übrigens recht verlustreich, aus 20 g Rohprodukt wurde schließlich nur 11,5 g reines Produkt erhalten. Die Analyse ergab im Mittel von 3 untereinander gut stimmenden Bestimmungen 52,4% C, 3,9% H, 4,1% N, 9,7%  $OCH_3$ . Durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung in Phenol wurde das Molekulargewicht zu 810 bestimmt.

Das Nitrolignin ist in verdünnten Laugen und Sodalösung leicht löslich, die Lösungen sind dunkelbraun und durch Säuren fällbar. Zur Titration wurden etwa 0,3 g Substanz in einem Meßkolben von 100 ccm in 25 ccm n/10-Natronlauge gelöst und mit 5 ccm 2 n-Bariumchlorid-

<sup>1)</sup> Abh. Kohle 6, 279 (1923).

lösung versetzt. Das Bariumsalz des Nitrokörpers fällt aus. Man füllt auf 100 ccm auf, beseitigt Schaum durch etwas Alkohol und titriert schließlich 50 ccm aus dem Filtrate zurück. Im Mittel von 2 Versuchen ergab sich 10,6% OH. Das Nitrolignin läßt sich auch acetylieren. In dem gereinigten, amorphen Acetylderivat wurden 15,5%  $\text{COCH}_3$  festgestellt. Es wurde auch versucht, das Nitrolignin mit Hilfe von Zinn und konzentrierter Salzsäure zu reduzieren. Hierbei entstanden anscheinend weitgehend polymerisierte, braune Produkte, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich waren. Die Analyse ergab für die aschenfreie Substanz 60,3% C, 4,7% H, 3,3% N. Ein Versuch, eventuell als Ester gebundene Salpetersäure nach der Methode von SILBERRAD, PHILLIPS und MERRIMAN<sup>1)</sup> zu bestimmen, ergab, daß nur 44% des gesamten Stickstoffes abgespalten und zu Ammoniak reduziert werden konnte.

W. J. POWELL und H. WHITTAKER<sup>2)</sup> verfahren bei der Nitrierung von Alkalilignin so, daß sie 15 g Präparat unter ständigem Umschütteln in kleinen Portionen zu einer Mischung gleicher Teile Salpetersäure und Schwefelsäure hinzusetzten. Die ursprünglich auf  $-5^\circ$  gehaltene Mischung wird hernach noch 1 Stunde unter  $0^\circ$  gehalten. Beim Ausgießen in Eiswasser erhält man das Nitroprodukt als rotes Pulver, das in Alkohol und Aceton löslich ist. Es enthält 4,2% N, 3,6%  $\text{OCH}_3$ . Das Präparat läßt sich leicht acetylieren; das Acetylderivat enthält 18,9%  $\text{COCH}_3$ .

Zur Nitrierung ihrer Ligninsulfonsäure erwärmten DORÉE und HALL<sup>3)</sup> ihr Präparat mit 20 Teilen Salpetersäure von 5% mehrere Stunden auf dem Wasserbad. Die klare Lösung wurde einen Tag dialysiert und hinterließ beim Verdampfen ein orangefarbenes Pulver in einer Ausbeute von 60% der angewendeten Menge. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in wässrigen Alkalien mit roter Farbe. Auffällig ist die völlige Entfernung des Schwefels bei der Bewirkung. Die Analyse ergab 47,4% C, 4,6% H, 4,2% N, 4,4%  $\text{OCH}_3$ . Bei der Destillation des Nitrokörpers mit  $n/2$ -Natronlauge wurden merkwürdigerweise 29% des Stickstoffes in Form von Ammoniak abgegeben.

Die Nitroverbindung wurde weiters durch ein Phenylhydrazinderivat, sowie durch ein Benzoylderivat charakterisiert. Das erstere, ein dunkelrotes Pulver, enthält 53,9% C, 5,3% H, 8,1% N; das letztere, ein gelblich weißes Pulver, erwies sich als stickstofffrei. Es enthielt 64,4% C, 5,5% H. Eine Benzoylbestimmung wurde nicht vorgenommen.

Das Nitroprodukt wurde auch mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert. Zur Reinigung wurde der hierbei ausgefallene dunkelbraune

<sup>1)</sup> Z. Ang. 19, 1603 (1906).

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> l. c.

Niederschlag in  $n/2$ -Lauge gelöst und mit Säure ausgefällt. Das Produkt war frei von Zink, aber auch frei von Stickstoff; es ist unlöslich in Wasser, Säuren und organischen Lösungsmitteln, jedoch leicht mit roter Farbe löslich in Alkalien und Natriumbisulfit. Die Lösung in Natriumbisulfit wurde zur Herstellung eines Derivates mit Phenylhydrazin benutzt. Hierbei wurde ein Präparat erhalten, welches nur eine Spur Schwefel enthielt. Der Stickstoffgehalt betrug 9,5%.

#### c) Einführung der Sulfonsäuregruppe.

Die Ligninsulfonsäuren können auch als Derivate des genuinen Lignins betrachtet werden. In ihnen liegen zweifellos Substanzen vor, welche durch Addition von schwefliger Säure an genuines Lignin entstanden sind; bei diesem Vorgange kann dann das genuine Lignin auch andere Veränderungen erleiden, welche als Folge der bei der Sulfitkochung herrschenden Bedingungen anzusehen wären. Hierüber enthält Abschnitt 3 des vorigen Kapitels einige Bemerkungen.

Sulfonierung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Lignine scheint noch nicht studiert worden zu sein. Die auf S. 29 erwähnte Vermutung, daß bei der zum Zwecke der Ligningewinnung vorgenommenen Aufschließung von Pflanzenmaterial mit 70%iger Schwefelsäure schwerlösliche Sulfonsäuren des Lignins entstehen, ist nicht durch Isolierung derartiger Verbindungen gestützt worden.

#### d) Kondensationen mit Phenolen.

Im Phenollignin liegt höchstwahrscheinlich ein Kondensationsprodukt des genuinen Lignins mit Phenol vor. Es hat sich gezeigt, daß man bei Anwendung der verschiedensten Phenole Substanzen von gleichem Typus erhalten kann. A. HILLMER<sup>1)</sup> hat ganz kürzlich diese Verhältnisse eingehend untersucht. Zur Bereitung der Phenollignine bringt man Lignine oder ligninhaltige Materialien mit der 6—10fachen Menge wasserfreien Phenols zusammen und verwendet, berechnet auf die Menge des angewendeten Phenols, 1% starke Mineralsäure oder auch Halogene, Brom oder Jod, als Katalysator. Die erhaltenen Produkte sind amorphe, violett bis braun und fast schwarz gefärbte Körper, leicht löslich in Eisessig, Äthyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol, Essigester, Aceton, Pyridin, Anilin, verdünnter Natronlauge; unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol, Ammoniak, Sodalösung, verdünnten Mineralsäuren. Produkte konstanter Zusammensetzung wurden hergestellt aus ligninhaltigen Materialien bzw. Lignin WILLSTÄTTER mit Hilfe von Phenol, Kreosot, p-Chlorphenol, p-Chlor-m-Kresol, o-Nitrophenol. Es können indes alle Körper mit phenolischer Hydroxylgruppe Lignin

<sup>1)</sup> Cell. 6, 169 (1925).



lösen, sofern nicht ihre Wirksamkeit dadurch aufgehoben wird, daß alle vorhandenen Hydroxylgruppen veräthert oder verestert sind, daß durch den Eintritt von Aminogruppen der basische Charakter überwiegt, oder daß durch bestimmte Atomgruppierung sterische Hinderung erfolgt. Die Lösungsfähigkeit der mehrwertigen und substituierten Phenole steht in gewissem Zusammenhang mit der Konstitution und Stellungsisomerie des betreffenden substituierten Phenols. Folgende Feststellungen ließen sich machen.

1. Alkylsubstituenten im Kern haben keine auffallende Veränderung der Lösungsfähigkeit eines Phenols zur Folge, jedoch haben die alkylsubstituierten Produkte vor den nichtsubstituierten den Vorteil eines niedrigeren Schmelzpunktes.

2. o-, m-, p-Stellung der Substituenten ist bei Alkyl- und Hydroxylgruppen ohne Einfluß auf die Lösungsfähigkeit.

3. Unter den trisubstituierten Phenolen wirken besonders die as-Derivate gut.

4. Der Eintritt einer Nitrogruppe verbessert im allgemeinen die Lösungsfähigkeit. o-Nitrophenol löst jedoch nicht gut.

5. Halogensubstitution wirkt analog.

6. Substitution durch die Aminogruppe vermindert die Lösungsfähigkeit.

7. Thiokresol verhält sich wie Kresol; p-Thiokresol ist dem p-Kresol deutlich überlegen.

8. Phenoläther lösen Lignin nicht.

Unter Lösungsfähigkeit ist hierbei wohl allgemein die Reaktionsfähigkeit zu verstehen. Die Eigenschaft des genuinen Lignins, sowie zumindest einzelner Lignine, mit Phenolen verhältnismäßig sehr leicht Kondensationsprodukte zu bilden, ist auffällig. Aus diesem Verhalten hat man sehr verschiedene Schlüsse gezogen, welche im 11. Kapitel berührt werden. Einzelne Kondensationsprodukte von Ligninsulfonsäuren mit Phenolen haben DORÉE und HALL<sup>1)</sup> hergestellt; diese sind auch technisch brauchbar. Die Autoren versetzten die 37<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Lösung der Ligninsulfonsäure mit 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> eines Phenols und ebensoviel konzentrierter Salzsäure, dampften stark ein und füllten auf das ursprüngliche Volumen auf. Es entstanden viscose Lösungen der Kondensationsprodukte. Die Versuche erstreckten sich auf Pyrogallol,  $\beta$ -Naphthol, Gallussäure, Gerbsäure, Hämatein. Die Kondensationsprodukte mit Gallussäure und Gerbsäure gaben beim Versetzen der neutralen Lösungen mit Ferrosulfat blaue, tintenähnliche Flüssigkeiten.

Auf eine Spaltung des Lignins beim Verschmelzen mit  $\beta$ -Naphthol wird im 6. Kapitel näher eingegangen. Nur kurz hingewiesen sei auf verschiedene komplizierte Stoffe, welche F. PASCHKE<sup>2)</sup> durch Umsetzen

<sup>1)</sup> Soc. Ind. 44, 270 (1925).

<sup>2)</sup> Cell. 4, 31 (1923).

von Alkalilignin mit Nitrosodimethylanilin, Anilin und Oxalsäure, u. a., erhalten hat.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Erfahrungen bei der Substitution der Stammsubstanz der Lignine Analogien mit aromatischen, wohl auch mit hydroaromatischen Verbindungen nahe legen. Allerdings sind derartige Bewirkungen meistens mit schärferen Eingriffen und teilweisen Zerstörungen des Ligninkomplexes verbunden. Solche stärkere Veränderungen erfolgten in den besprochenen Fällen ohne die Absicht des Experimentators. In den folgenden Kapiteln 5 und 6 sollen nun absichtlich erfolgte stärkere Bewirkungen besprochen werden.

## V. Die chemische Erforschung des Lignins: Oxydation und Reduktion.

### 1. Oxydation.

#### a) Oxydation in neutraler Lösung.

Sowohl genuines Lignin wie auch die verschiedenen Ligninpräparate sind gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich. Vielfach werden sie schon durch gelinde Oxydationsmittel weitgehend zerstört.

Mit der Einwirkung von Ozon auf ligninhaltige Materialien haben sich schon vor Jahren M. CUNNINGHAM und C. DORÉE<sup>1)</sup> beschäftigt. Insbesondere studierten sie die Wirkung von Ozon auf Jute und Buchenholz. Jute ist in trockenem Zustande recht beständig gegen Ozon, wird jedoch in Gegenwart von Wasser unter Bildung von Kohlensäure und anderen Säuren oxydiert. Entfernt man die sauren Substanzen durch Kochen mit Wasser oder Alkalien, so entstehen Ameisensäure und Essigsäure neben nicht flüchtigen Säuren; die zurückbleibende neutrale Faser hat die Eigenschaften einer Oxycellulose und liefert reichlich Furfurol. Hauptsächlich wird also der Ligninkomplex angegriffen. Dieser Angriff erfolgt vielleicht durch Vermittlung von Ozoniden, obwohl die ozonisierte Faser eher die Eigenschaften eines unbeständigen Peroxyds zeigt.

Feuchte Buchenholzspäne<sup>2)</sup> lassen bei Einwirkung von Ozon sehr schnell Säuren entstehen; die Geschwindigkeit der Säurebildung sinkt später auf etwa  $\frac{1}{10}$  herab, während Kohlensäure in fast unverminderter Menge weiter entwickelt wird. Im ganzen werden etwa 40% des Holzes oxydiert oder wasserlöslich gemacht. Bei der Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf gehen Essigsäure, Ameisensäure und andere reduzierende Säuren über, deren Menge, als Essigsäure berechnet, 2,6% beträgt. Die nicht flüchtigen Säuren treten in 3—5 mal so großer Menge auf, Oxalsäure entsteht nur wenig. Anscheinend werden auch reduzierende Aldehyde und Ketone gebildet, Phenole jedoch gar nicht. Der

<sup>1)</sup> Soc. 101, 417 (1912).

<sup>2)</sup> Soc. 103, 677 (1913).

festen Rückstand hatte einen hohen Furfurolgehalt und enthielt nur wenig Methoxyl; rund 70% des vorhandenen Methoxylgehaltes waren verschwunden.

Beim Ozonisieren in Eisessig verläuft die Reaktion weniger energiereich; es entsteht hierbei mehr Oxalsäure, vielleicht auch etwas Lävulinsäure.

Neuerdings hat F. KÖNIG<sup>1)</sup> Lignin WILLSTÄTTER sowohl in wässriger als auch in eisessigsaurer Aufschwemmung ozonisiert. Das Lignin hellte sich hierbei allmählich auf und lieferte in der Hauptsache Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäure; mit Semicarbazidchlorhydrat konnte aus der essigsäuren Lösung nur eine geringfügige amorphe Fällung erhalten werden. Ob bei der Einwirkung von Ozon auf Holz Ozonide entstehen, wurde in der Weise geprüft, daß die beim Ozonisieren von Fichtenholz verbleibenden Rückstände der Elementaranalyse unterworfen wurden. Hierbei war in keinem Falle eine Zunahme der Sauerstoffgehalte zu bemerken. Es liegt also nach F. KÖNIG kein Anlaß vor, die Bildung eines Ozonides anzunehmen.

Auch Ligninsulfonsäure wurde mit Ozon in Reaktion gebracht<sup>2)</sup>. Auch hierbei konnte nur Ameisensäure und Oxalsäure gewonnen werden.

Die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd in neutraler Lösung ist gleichfalls von verschiedenen Ligninforschern studiert worden. Auch dieses Oxydationsmittel baut, besonders bei genügend langer Einwirkung, Ligninsubstanzen weitgehend ab. Lignin WILLSTÄTTER<sup>3)</sup> löst sich beim Erwärmen mit Perhydrol nahezu vollständig auf. Die Lösung enthält Oxalsäure. O. ANDERZÉN und B. HOLMBERG<sup>4)</sup> beschreiben die Oxydation von Alkalilignin mit Perhydrol. Je 20 g Alkalilignin wurde in Wasser aufgeschlemmt und auf dem Wasserbade in mehreren Portionen mit einer größeren Menge von 30%igem Wasserstoffsperoxyd, 100—200 ccm, oxydiert. Eine anfangs starke, später schwächere Kohlensäureentwicklung begleitete etwa 4 Stunden lang den Vorgang; in diesem Zeitpunkt waren beim  $\alpha$ -Alkalilignin noch 44% der Substanz ungelöst. Allerdings war auch dieser ungelöste Anteil seiner Elementarzusammensetzung nach gegenüber dem Ausgangsmaterial weit reicher mit Sauerstoff beladen. Aus dem Filtrat ließ sich Oxalsäure gewinnen. Wenn der Versuch erst nach 10 Stunden abgebrochen wurde, war fast alles gelöst. Beim Abdestillieren dieser Lösung im Vakuum hinterblieb ein Syrup in einer Menge von fast 44% als Rückstand; im Destillat konnte Ameisensäure in einer Menge von 5,5%, Essigsäure in einer Menge von 7% des Ligningewichtes gefunden werden. Aus dem Rückstande ließ sich Malonsäure gewinnen. Bei einer Oxydationsdauer

<sup>1)</sup> Cell. 2, 105, 117 (1921).

<sup>2)</sup> DORÉE und HALL, Soc. Ind. 43, 257 (1924).

<sup>3)</sup> F. KÖNIG, Cell. 2, 105 (1921).

<sup>4)</sup> B. 56, 2044 (1923).

von 46 Stunden wurde aus dem bei der schließlichen Vakuumdestillation verbleibenden geringen Rückstande Bernsteinsäure gewonnen. Bei der Sublimation dieses Rückstandes im Vakuum entstand Bernsteinsäureanhydrid, welches nach der Umwandlung in Bernsteinsäure die Identifizierung durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Elementaranalyse ermöglichte.

Auch das  $\lambda$ -Alkalilignin von HOLMBERG und WINTZELL ergab beim Behandeln mit Perhydrol sehr ähnliche Resultate. Insbesondere wurden bis zu 10,5% Essigsäure, sowie 2% Bernsteinsäureanhydrid gewonnen. Die größte Ausbeute an Ameisensäure betrug 4,5%. Auch Malonsäure und Oxalsäure waren nachzuweisen.

P. KLASON<sup>1)</sup> hat sich mit der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Kalksalz seiner  $\alpha$ -Ligninsulfonsäure beschäftigt. Er ließ eine Wasserstoffsuperoxydlösung von 15% 45 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Nach seiner Meinung hat diese Einwirkung die Umwandlung einer Aldehydgruppe in eine Carboxylgruppe sowie einer Methylengruppe in eine Carbonylgruppe zur Folge gehabt; hierbei soll die Reaktion stehen geblieben sein.

Erwähnung finde noch eine Angabe von J. GRÜSS<sup>2)</sup> über seinen Ligninalkohol. Dieses Präparat aus gereinigtem, mit Alkohol und Salzsäure gekochtem Holzschliffpapier wurde zwischen 60 und 70° mit Perhydrol vorsichtig erhitzt, die erhaltene gelbliche Lösung mit Kupferoxydul versetzt, bis keine Sauerstoffentwicklung mehr stattfindet und die grün gewordene Flüssigkeit dialysiert. Man erhält ein  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kupferlignat. Das erstere ist leicht löslich in Alkohol, bildet längliche, rautenförmige Täfelchen, und entspricht der Formel  $C_7H_{14}O_5Cu$ , 5  $H_2O$ . Die  $\beta$ -Verbindung ist wenig löslich in Alkohol. Beide Ligninsäuren geben mit Brenzkatechin in salzsaurer Lösung, über konzentrierte Schwefelsäure geschichtet, Amethystfärbung mit Übergang in Gelb.

#### b) Oxydation in saurer Lösung.

Wenn man ligninhaltige Substanzen mit sauren Oxydationsmitteln zusammenbringt, so werden in erster Linie die Nichtcellulosestoffe angegriffen, während die Cellulose zurückbleibt. Hierbei sind wiederholt Oxalsäure und Essigsäure gefunden worden. Interessant ist, daß Salpetersäure in verdünnter Lösung nicht oxydierend wirkt, wenn man bei Gegenwart von Harnstoff arbeitet<sup>3)</sup>, sondern hydrolysierend wie die anderen Mineralsäuren. In Abwesenheit von Harnstoff wird jedoch Lignin oxydiert, besonders wenn man bei Temperaturen von 40—100° arbeitet. Hierbei entstehen 4—5,5% Oxalsäure, sowie 14—18% Essigsäure; überdies bildet sich in einer Menge von 5,3—5,8% ein sehr un-

<sup>1)</sup> B. 55, 448 (1922).

<sup>2)</sup> B. Bot. 41, 53 (1923).

<sup>3)</sup> CROSS und BEVAN, Cellulose, 141 (1903).

beständiger stickstoffhaltiger „Zwischenkörper“, dessen Stickstoffgehalt 1—2% beträgt.

Die mehrmals beobachtete Bildung von Oxalsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Lignin wurde neuerdings von E. HEUSER, A. ROESCH und L. GUNKEL<sup>1)</sup> näher studiert. Diese Autoren arbeiteten sowohl mit verdünnter wie auch mit konzentrierter Salpetersäure und endlich auch mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure. Im letzteren Falle wurde Oxalsäure überhaupt nicht erhalten, verdünnte Säure lieferte 4,2%, konzentrierte Säure von der Dichte 1,42 gab 20% kristallisierte Oxalsäure. Es wurde auch der Einfluß von Katalysatoren studiert, unter denen sich Ferrosulfat, Mercurisulfat und Ammoniumvanadat wirksam erwiesen. Im Falle der konzentrierten Säure wurde die Ausbeute an Oxalsäure durch die Anwendung von Katalysatoren verschlechtert, bei Anwendung verdünnter Säure verbessert; sie konnte auf ca. 18% gebracht werden.

Über die Einwirkung von Salpetersäure von 32% auf Ligninsulfonsäure haben DORÉE und HALL<sup>2)</sup> berichtet. Als 40 g der organischen Säure mit 200 ccm Salpetersäure der genannten Konzentration zusammengebracht wurden, erwärmte sich die Mischung, und unter starkem Schäumen entwichen nitrose Gase. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde abkühlen gelassen, durch Filtration von der ausgeschiedenen kristallinischen Oxalsäure getrennt und mit Bariumcarbonat neutralisiert. Das Filtrat von der Neutralisation enthielt ein lösliches Bariumsalz, welches in 4 Fraktionen getrennt wurde. Fraktion 1 setzte sich beim Stehen der Lösung zu Boden, Fraktion 2 schied sich bei Zusatz von 20 ccm Alkohol, Fraktion 3 bei Zusatz von 60 ccm Alkohol zu dem Filtrate, welches ursprünglich 230 ccm betrug, aus. Fraktion 4 wurde beim Eindampfen zur Trockne gewonnen. Die Ausbeuten betragen der Reihe nach 3,3, 3,8, 4,7 und 4,8 g. Bei der Analyse ergaben sich für die Stickstoffgehalte der Reihe nach die Werte 2,12, 2,10, 2,03, —, %; für die Bariumgehalte 34,7, 31,3, 30,6, 25,1%. Fraktion 2 enthielt 25,3% C, 2,3% H. Für sie stellen die Autoren die Formel auf:  $C_{26}H_{24}N_2O_{28}Ba_3$ . Diese Fraktion wurde auch durch einige Reaktionen charakterisiert. Das Salz gibt mit Salzen des Bleis, Eisens, Quecksilbers, Silbers, Brucins,  $\beta$ -Naphthylamins gelbbraune Niederschläge. Beim Erwärmen mit Alkalien entweicht seltsamerweise Ammoniak. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wird die rote Farbe der Lösung gelb, aber beim Sieden und nachherigem Stehenlassen kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Beim Schmelzen mit Kalilauge wurde etwas Oxalsäure erhalten, aromatische

<sup>1)</sup> Cell. 2 (1921).

<sup>2)</sup> Soc. Ind. 43, 257 (1924).

Verbindungen entstanden jedoch anscheinend keine. Mit kalter alkalischer Permanganatlösung wird völlige Oxydation zu Oxalsäure bewirkt. Aus dem Salze ließ sich durch Umsetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure auch die freie Säure darstellen. Sie bildete ein dunkelrotes, hygroskopisches Pulver, welches zur Analyse bei 40° im Vakuum getrocknet wurde. Aus den Analysendaten 38,3% C und 3,7% H berechnen die Autoren eine Formel  $C_{26}H_{30}N_2O_{28}$ , welche 38,1% C und 3,6% H erfordern würde. Ein Bleisalz der Säure enthielt 47,5% Pb, während 44,1% berechnet waren.

C. F. CROSS und E. I. BEVAN<sup>1)</sup> haben sich schon vor Jahren eingehend mit der Einwirkung von Chromsäure auf ligninhaltige Substanzen beschäftigt. Sie ließen Chromtrioxyd bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter wässriger Lösung einwirken, wobei sie gelegentlich auch zu der Flüssigkeit Essigsäure oder soviel Schwefelsäure, wie einer n-Lösung entspricht, hinzufügten. Dabei konstatierten sie eine völlige Zerstörung der Ligninsubstanz, welche zu Produkten von niedrigem Molekulargewicht und saurem Charakter abgebaut wird. Dieser Abbau ist auch mit einer beträchtlichen Entwicklung gasförmiger Produkte verbunden, besonders wenn verhältnismäßig viel Chromtrioxyd anwesend ist; in diesem Falle wird allerdings auch die Cellulose etwas angegriffen.

Es wurden beispielsweise 100 g Jutfaser, 42 g Chromtrioxyd, 1900 g Wasser und 100 g Schwefelsäure 48 Stunden bei 16° digeriert. Es hinterblieb eine Oxycellulose im Gewichte von 79 g; 21% der Faser, eben die Ligninkomponente, waren zerstört worden. Das Reaktionsgemisch lieferte bei der Destillation flüchtige Säuren, die als Essigsäure berechnet 6% des Ausgangsmaterials ausmachten. Als mit Chromtrioxyd im Überschuß gearbeitet, einige Stunden bei 90—100° digeriert und dann destilliert wurde, wurden nur 5,2% flüchtige Säuren, berechnet als Essigsäure, gefunden; nach Meinung der Autoren ist bei dieser Ausführungsform des Versuches die gebildete Ameisensäure zerstört worden. Im Rückstand wurden 4,8% Oxalsäure gefunden. An gasförmigen Produkten entwichen Kohlensäure und vielleicht auch Kohlenoxyd, welches nicht bestimmt wurde. Die Bestimmung der Kohlensäure nahmen die englischen Forscher nach 3 Methoden vor, nämlich durch Messung des entwickelten Gases, durch die Bestimmung des Gewichtsverlustes eines passend eingerichteten Reaktionsgefäßes, sowie endlich durch Absorption des entweichenden Gases in Barytwasser und Wägung des entstandenen kohlen-sauren Bariums. Es wurden bei Anwendung dieser 3 Methoden der Reihe nach 3,0, 4,1 und 4,0% CO<sub>2</sub> gefunden. Aromatische Produkte bilden sich bei der Oxydation höchstens in Spuren.

<sup>1)</sup> R. Cell. III, 101 ff. (1913).

Für die Jutefaser, welche CROSS und BEVAN als eine „Lignocellulose“ auffassen, nehmen sie die Formel  $C_{19}H_{22}O_9$  an. Bei der Oxydation wenden sie soviel Chromtrioxyd an, wie durch die Gleichung  $C_{19}H_{22}O_9 + 2CrO_3$  verlangt wird. Daraus ergibt sich dann, daß bei der Reaktion, die eine gewaltige Zerstörung zu bedeuten scheint, verhältnismäßig nur wenig Sauerstoff verbraucht wird. CROSS und BEVAN nehmen daher die Mitwirkung hydrolytischer Prozesse an, um die beträchtliche Ausbeute an Essigsäure, die nicht weniger als 30% vom Ligningewichte ausmacht, zu erklären. Die Bildung dieser erheblichen Menge Essigsäure bei der Oxydation mit Chromsäure, das Auftreten dieses „acetic residue“, halten CROSS und BEVAN für eine besondere Eigentümlichkeit aller verholzten Fasern.

Die Einwirkung von Chromsäure auf eine Ablauge nach CROSS und ENGELSTAD ist neuerdings von E. R. CHRYSALL<sup>1)</sup> untersucht worden. Vier Proben einer solchen Lauge, welche 32,8% Trockensubstanz, 4,6% freie schweflige Säure, 3,4% Gesamtschwefel und 1% Asche enthielt, wurden mit Chromsäurelösung zusammengebracht. Die Menge der Chromsäure wurde so bemessen, daß in den vier Fällen der Reihe nach 15, 30, 45 und 60% des Ligningehaltes an Chromsäure vorhanden war; und die Verdünnung war in allen Fällen so, daß die Lösung etwa 10% Lignin enthielt. Nach 2tägigem Stehen war die erste Lösung flüssig geblieben, die zweite und dritte Lösung gelatinierten bereits nach einem Tag, die letzte Lösung nach 2 Tagen. Diese Oxydationsprodukte wurden nunmehr auf ihr Verhalten gegen FEHLINGSche Lösung sowie gegen Phenylhydrazin geprüft. FEHLINGS Lösung wurde reduziert, mit Phenylhydrazin entstanden bereits in der Kälte Hydrazone, rotbraune Pulver, die sich leicht filtrieren und waschen ließen. Die nachfolgende Tabelle 33 enthält die zahlenmäßigen Resultate nach der Publikation von DORÉE und HALL<sup>2)</sup>.

Tabelle 33.

Lösung	Glucoseäquivalent i. % des Lignin- gehaltes	Hydrazonmenge ebenso	% Chromoxyd in der Asche
Originallösung	86,5	56,3	—
15% Chromtrioxyd	84,3	98,4	7,7
30% „	61,5	111,0	9,0
45% „	52,6	118,4	13,4
60% „	47,5	144,8	18,4

Wie man sieht, geht die Fähigkeit, FEHLINGS Lösung zu reduzieren, mit stärkerer Oxydation durch Chromsäure zurück, wogegen die Ausbeuten an Hydrazon stark ansteigen. DORÉE und HALL deuten die erstere Erscheinung mit der Annahme, daß eine Aldehydgruppe in

<sup>1)</sup> Zit. bei <sup>2)</sup>.<sup>2)</sup> Soc. Ind. **43**, 257 (1924).

eine Carboxylgruppe verwandelt wird, die letztere Erscheinung mit der Annahme, daß zunächst die sekundäre Alkoholgruppe zu Carboxylgruppen oxydiert wird, später Ringsysteme und neue reaktionsfähige Stellen gebildet werden.

Unter dem Gesichtspunkte einer Oxydation in saurer Lösung ist auch die Umsetzung zu betrachten, die man erzielt, wenn man nach dem Vorgange von E. SCHMIDT Chlordioxyd auf pflanzliche Membranen sowie Ligninpräparate einwirken läßt. Daß diese Umsetzung mit einer Oxydation verbunden ist, geht indirekt schon aus der im 2. Kapitel durchgeführten Berechnung der Ausbeuten hervor, kann aber auch direkt bewiesen werden.

Bei den zur Prüfung der Verhältnisse angestellten Versuchen wurden je 2 g Material in einer Flasche mit Patentverschluß mit 200 ccm einer Lösung, welche 5% Chlordioxyd enthielt, unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Nach 72 Stunden wird aufgearbeitet. Der deutlich gebleichte Rückstand wird filtriert, ausgewaschen und gewogen. Das Filtrat wird durch Turbinieren und Durchleiten von Luft möglichst von Chlordioxyd befreit und sodann im Vakuum eingeeengt. Im Destillat läßt sich Ameisensäure durch die Probe mit Quecksilberchlorid nachweisen, im Rückstand der Destillation läßt sich Oxalsäure als Calciumsalz quantitativ bestimmen. Neben Oxalsäure dürfte nach den Ergebnissen von E. SCHMIDT Maleinsäure wohl stets anwesend sein. In Substanz war diese Säure meist schwer zu fassen, zweifellos enthielt jedoch der Destillationsrückstand außer Oxalsäure auch noch andere saure oxydable Substanzen. Die Menge derselben wurde durch Titration mit n/10-Permanganatlösung bestimmt und für die nachfolgende Übersicht nach Abzug der gefundenen Oxalsäure als scheinbare Maleinsäure berechnet. Tabelle 34 enthält eine Übersicht über die Resultate einiger Versuche.

Tabelle 34.

Material	Oxalsäure %	Scheinbare Maleinsäure %	Rückstand o/o
Fichtenholz	0,5	11,8	72,1
Lignin-WILLSTÄTTER	4,9	28,6	66,7
Alkali-Lignin	3,6	34,8	34,0
Ligninsulfonsäure	3,2	51,1	—

Für das WILLSTÄTTER-Lignin wurde in einem besonderen Versuche festgestellt, wie sich das gesamte Reaktionsprodukt, das durch die Einwirkung von Chlordioxyd auf das Präparat entsteht, bei der Aufarbeitung gegenüber Alkohol verhält. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Umsetzung in der geschilderten Weise durchgeführt; sodann wurde, ohne Flüssigkeit und Niederschlag zu trennen, das ganze Reaktionsgemisch



vor dem Fön in einer gewogenen Schale abgedunstet, dann im Vakuum über Ätzkali und konzentrierter Schwefelsäure vollständig getrocknet und wiederum gewogen. Die aufgehellte Substanz, deren Gewicht um etwa 20% höher war als das der Einwage, wurde in völlig trockenem Zustande 2 Stunden mit siedendem absolutem Alkohol zweimal nacheinander ausgekocht. Während das ursprüngliche Präparat in Alkohol nahezu unlöslich war, ging jetzt die überwiegende Hauptmenge in Lösung. Ungelöst blieb ein nahezu farbloser Rückstand, dessen Menge 16,2% der ursprünglichen Einwage betrug und der eine positive Reaktion auf Kohlenhydrate nach MOLISCH gab.

Eine Reihe von Versuchen wurde auch angestellt, um dem Schicksal des Methoxylgehaltes im Aufschlußgut bei der Einwirkung von Chlordioxyd nachzugehen. Es ergab sich, daß sogleich bei dem ersten Angriff des Chlordioxyds die methoxylhaltigen Komplexe ihres Methoxyls zum größten Teile beraubt wurden. Die aus dem Chlordioxydauszug zu gewinnende Substanz enthielt noch 3,6%  $\text{OCH}_3$ , die aus dem Natriumsulfitauszug zu gewinnende Substanz noch 2,9%  $\text{OCH}_3$ . Im weiteren Verlaufe des Arbeitsganges sank dann der Methoxylgehalt noch weiter. Die alkoholunlöslichen Produkte enthielten 0,7%  $\text{OCH}_3$ , die alkohollöslichen 0,6%  $\text{OCH}_3$ .

Es sei noch auf Folgendes hingewiesen. Aus Tabelle 34 ist ersichtlich, daß Fichtenholz nach einmaliger Behandlung mit Chlordioxyd noch 72% Rückstand hinterläßt. Nach unseren Erfahrungen muß die abwechselnde Behandlung mit Chlordioxyd und Natriumsulfit mehrmals durchgeführt werden, um einen Rückstand von 56% „Skelettsubstanz“ zu erhalten. Weiter muß betont werden, daß bei der neuerlichen Behandlung der Rückstände aus den erhaltenen Auszügen mit Chlordioxyd, wie sie von E. SCHMIDT nach der Vereinigung des aus dem Chlordioxydauszug stammenden Rückstandes mit dem aus dem Natriumsulfitauszug stammenden vorgeschrieben wird, wiederum Oxalsäure entsteht. Man findet die Säure in dem alkoholischen Auszuge; ihre Menge betrug z. B. in einem Falle 1,7%, bezogen auf SCHMIDTS Inkrusten.

### c) Oxydation in alkalischer Lösung.

Wenn man ligninhaltige Materialien in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt, so wird ebenso wie bei der Oxydation in saurer Lösung in erster Linie das Lignin angegriffen und zerstört, während die Cellulose mehr oder minder unverändert bleibt. Schon ein so gelindes Oxydationsmittel, wie es Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Ammoniak ist, wirkt kräftig auf Lignin ein. J. KÖNIG und E. RUMP<sup>1)</sup> behandelten Lignine oder Rohfasern bei Gegenwart

<sup>1)</sup> Z. N. G. 28, 177 (1914).

von Kalkwasser mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung; sie fanden, daß der Ligninkomplex allmählich völlig zerstört wird, wobei geringe Mengen Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure erhalten wurden. Andere Oxydationsprodukte vermochten sie nicht zu fassen; die Menge der von ihnen gefundenen Substanzen ist jedoch viel geringer als die Menge des zerstörten Lignins. O. ANDERZÉN und B. HOLMBERG<sup>1)</sup> erhielten bei der Oxydation von Alkalilignin mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung 1—1,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Essigsäure; da in saurer Lösung 7—10,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> entstehen, denken die Autoren in diesem Falle an Zerstörung ursprünglich gebildeter Malonsäure. A. FRIEDRICH und J. DIWALD<sup>2)</sup> wollten die Carbonylgruppe ihres Ligninpräparates durch Oxydation mit 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iger Wasserstoffsuperoxydlösung zur Carboxylgruppe oxydieren. Dies gelang jedoch nicht, vielmehr wurde ein Produkt erhalten, welches 2 Methoxylgruppen und 6 Kohlenstoffatome abgespalten hatte. Das amorphe Oxydationsprodukt ergab bei der Molekulargewichtsbestimmung nach BARGER-RAST einen Wert, der größer als 524, kleiner als 625<sup>5</sup> war. Auch mit alkalischer Permanganatlösung wurde die Oxydation von Ligninen mehrfach versucht. Indes ließen sich bestenfalls Oxalsäure und Essigsäure fassen. Diese Resultate wurden auch nicht günstiger, als Methylierungsprodukte des WILLSTÄTTER-Lignins sowie der Ligninsulfonsäure der Oxydation unterworfen wurden<sup>3)</sup>. Speziell für die Ligninsulfonsäuren findet sich die Angabe, daß dieselben bei den verschiedenartigsten Oxydationen, nicht nur bei denen in alkalischer Lösung, stets nur Oxalsäure gaben, Säuren der Zuckergruppe aber niemals gewinnen ließen<sup>4)</sup>.

Bei den im Vorstehenden geschilderten Untersuchungen ergaben sich als Produkte der Oxydation meist nur einfache aliphatische Säuren. FRANZ FISCHER<sup>5)</sup> und seine Mitarbeiter haben nun eine Oxydationsmethode ausgebildet, welche aus Lignin auch aromatische Säuren gewinnen läßt. Grundlegend für die Ausarbeitung dieses Verfahrens wurde die Beobachtung<sup>6)</sup>, daß Lignin in Gegenwart von Alkali kräftig Sauerstoff aufzunehmen vermag, wobei aus alkaliumlöslichen Stoffen alkalilösliche entstehen. Die Sauerstoffaufnahme in alkalischer Lösung wird nun durch Arbeiten bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Drucke ungemein beschleunigt und überaus wirksam gemacht. Die Druckoxydation in alkalischer Lösung, wie die Arbeitsweise genannt wird, hat in der Chemie des Lignins zu mancherlei neuen Resultaten geführt.

<sup>1)</sup> B. 56, 2044 (1923).

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> E. HEUSER und S. SAMUELSON, Cell. 3, 78 (1922).

<sup>4)</sup> M. HÖNIG u. W. FUCHS, M. 40, 341 (1919).

<sup>5)</sup> F. FISCHER, H. SCHRADER und W. TREIBS, Abh. Kohle 5, 221 (1922); F. FISCHER, H. SCHRADER und A. FRIEDRICH, Abh. Kohle 6, 1 (1923).

<sup>6)</sup> H. SCHRADER, Abh. Kohle 6, 27 (1923).

Zunächst sei die oben angedeutete Eigentümlichkeit des Lignins, in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff zu absorbieren, etwas näher betrachtet. Hierbei soll auch vergleichsweise das Verhalten der Cellulose erörtert werden; da diese in ligninhaltigen Naturstoffen der Menge nach vorherrscht, muß ihr Verhalten bei der Untersuchung von Pflanzenmaterial besonders berücksichtigt werden. Bei quantitativen Versuchen wurde Cellulose in Form von Filtrierpapier und Lignin WILLSTÄTTER, mit der 4—5fachen Menge Natronlauge von 20% befeuchtet, 16 Tage lang unter Sauerstoff aufbewahrt. Die Cellulose nahm hierbei pro g 14 ccm, das Lignin jedoch 52 ccm Sauerstoff auf. Auch zeigte die Cellulose äußerlich nur eine Quellung, das Lignin hatte jedoch zur Entstehung einer tiefbraunen Lösung Anlaß gegeben. Bei Versuchen im größeren Maßstabe wurde Lignin mit Lauge befeuchtet 8 Monate lang der Einwirkung eines Luftstromes ausgesetzt. Dabei wies das Reaktionsprodukt schon äußerlich die Merkmale einer bedeutenden Veränderung auf. Das anhaftende Alkali war tiefbraun gefärbt, das Lignin war in eine weiche, moderähnliche Masse übergegangen. Die Aufarbeitung des Versuches ergab, daß rund die Hälfte des Lignins in alkalilösliche Substanzen übergegangen war. Diese bestand in der Hauptsache aus Huminsäuren, d. h. amorphen, dunklen, hochmolekularen Säuren von verringertem Methoxylgehalte. Daneben wurden geringe Mengen Oxalsäure, Bernsteinsäure und Carbonsäuren des Benzols aufgefunden.

Das Arbeiten bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck führt schneller zu reicheren Ergebnissen. Zur Druckoxydation in alkalischer Lösung dienen in F. FISCHERS Institut, dem Kohlenforschungsinstitut in Mühlheim a. R., besonders konstruierte Autoklaven. Die Reaktion spielt sich in einem stählernen Gefäße ab, durch welches mittels einer besonderen, innen angebrachten Zirkularpumpe ständig Gas durchgepreßt wird. Das hierdurch erzielte dauernde Durchrühren des Reaktionsgemisches beschleunigt den Prozeß sehr. Das abziehende Gas wird in einem Druckkühler wasserfrei gemacht und verläßt völlig trocken den Autoklaven. Zur Bestimmung seiner Menge passiert es eine Gasuhr, zur Bestimmung seines Gehaltes an Kohlensäure und Sauerstoff einen ORSAT-Apparat.

Natronlauge erwies sich beim Arbeiten in dem Apparate als unbrauchbar, da sie durch starkes Schäumen Veranlassung zur Verstopfung der Ventile gab. Daher wurde die Druckoxydation in Sodalösung vorgenommen. Während des Prozesses geht das angewendete Lignin WILLSTÄTTER allmählich in Lösung, wobei sich die sodaalkalische Flüssigkeit tiefdunkel färbte. Diese tiefdunkle Lösung wird jedoch bei der Fortdauer der Bewirkung wieder heller. Aus der tiefdunklen Lösung werden beim Ansäuern mit Salzsäure noch Huminsäuren ausgefällt. Treibt man jedoch die Oxydation weiter, bis die erwähnte Aufhellung der

Flüssigkeit eintritt, so enthält die Lösung keine Huminsäuren, vielmehr ist das gesamte Lignin in wasserlösliche Substanzen von vorwiegend saurem Charakter verwandelt worden. Zur „schwachen Oxydation“ genügt es, 2—3 Stunden lang zu oxydieren. Zur Erzielung „starker Oxydation“, d. h. zur völligen Auflösung des Lignins und zum völligen Abbau der Huminsäuren, muß etwa 10mal so lang oxydiert werden. Die erhaltene alkalische Flüssigkeit wird sowohl bei schwacher als auch bei starker Oxydation angesäuert. Hierbei fallen etwa vorhandene Huminsäuren aus und werden abfiltriert. In beiden Fällen ergibt sich dadurch schließlich eine saure Lösung, in welcher sich die bei der Oxydation entstandenen wasserlöslichen Substanzen vorfinden. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um ein Gemenge von Säuren, dessen Entwirrung an die Geduld und das Geschick des Experimentators hohe Anforderungen stellt. Durch Überführung in verschiedene Salze, die sich durch ihre Löslichkeit unterscheiden, durch Ausziehen der angesäuerten Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln, durch Sublimationen der gewonnenen Rückstände im Vakuum, wurde eine Sondernung des Gemisches in wohlcharakterisierte Individuen angestrebt und bis zu einem gewissen Grade auch erreicht. Als Beispiel eines solchen Trennungsganges der bei der Druckoxydation erhaltenen wasserlöslichen Säuren diene die folgende Übersicht.

#### Sodaalkalische Lösung der wasserlöslichen Säuren.

- |  |  |
|--|--|
| 1. Eindampfen bis zur Abscheidung von Natriumsalzen, besonders der.....  | Oxalsäure  |
| 2. Ansäuern mit Salzsäure, mehrmaliges Abdampfen, Ausäthern. Rückstand vom Ausäthern mit Alkohol extrahieren                                   | Nicht näher bezeichnete Säuren, darin u. a. Oxalsäure und Mellithsäure |
| 3. Ätherrückstand in Wasser lösen, gasförmiges Ammoniak in die Lösung einleiten. Ausfallen Ammoniumsalze der.....                              | Oxalsäure und Mellithsäure   |
| 4. Filtrat von 3. mit gelöschtem Kalk kochen. In Lösung gehen.....   | Nicht näher bezeichnete Säuren   |
| 5. Unlösliche Kalksalze mit kalter verdünnter Essigsäure auslaugen, essigsaure Lösung zum Sieden erhitzen. Ausfallen Kalksalze, u. a. der..... | Benzolpentacarbonsäure   |
| 6. Filtrat von 5. eingedampft, angesäuert, ausgeäthert.....  | Nicht näher bezeichnete Säuren   |
| 7. Die unlöslichen Kalksalze von 4. enthalten u. a. ....   | Oxalsäure  |

Dieser mehr vorläufige Gang wurde späterhin wesentlich verbessert. Den ausgestalteten Trennungsgang haben F. FISCHER, H. SCHRADER und A. FRIEDRICH wie folgt übersichtlich zusammengestellt.

#### Urlösung.

- |                                  |  |
|----------------------------------|--|
| Mit Salzsäure angesäuert.....    | keine Ausscheidung schwer löslicher Säuren |
| Wasserdampfllüchtige Säuren..... | Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure      |

Wasserlösliche, nicht flüchtige Säuren.

(In Bariumsalze übergeführt)

Leichtlösliche Bariumsalze.

- |                               |                                 |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1. mit HCl versetzt.....      | Isophthalsäure                  |
| 2. mit Cd-Acetat gefällt..... | Benzoltricarbonsäure (?)        |
| 3. mit Cu-Acetat gefällt..... | freie Säure nicht identifiziert |

Schwerlösliche Bariumsalze.

(In freie Säuren übergeführt.)

- |                                |                                 |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 1. In Äther schwerlöslich..... | Bernsteinsäure, Phthalsäure     |
| 2. Ätherlöslich .....          | Bernsteinsäure, Trimellithsäure |

Unlösliche Bariumsalze.

- |   |                       |
|---|-----------------------|
| 1. beim Aufnehmen mit Salzsäure ungelöst bzw. aus der Lösung wieder ausgefallen | Fumarsäure, Oxalsäure |
| 2. In Salzsäure gelöste Bariumsalze in Calciumsalze übergeführt                 |                       |

Calciumsalze.

- |   |  |
|---|--|
| 1. mit Kalkmilch in saurer Lösung gefällte Calciumsalze.....                                | Oxalsäure  |
| 2. bis zur Erreichung der schwach alkalischen Reaktion mit Kalkmilch gefällte Calciumsalze. |  |
| a) in Wasser kalt lösliches, heiß schwer lösliches Calciumsalz.....                         | Pyromellithsäure   |
| b) in Essigsäure kalt lösliche, heiß schwer lösliche Calciumsalze.....                      | Benzolpentacarbonsäure   |
| c) unlösliche Calciumsalze.....   | Mellithsäure, Benzoltricarbonsäure (?), Prehnitsäure, Benzolpentacarbonsäure |
| d) lösliche Calciumsalze .....  | Hemimellithsäure (?)   |

Aus den näheren Umständen der Isolierung konnte bereits mancher Schluß auf die isolierten Säuren gezogen werden. Um die Identifizierung in jedem Falle zu vollenden, waren vielfach verlustreiche Reinigungen nicht zu umgehen; Auskochungen mit Tierkohle, Sublimationen im Vakuum, die oftmals die Anhydride der Carbonsäuren lieferten, Überführung in Ester mußten die Ausbeuten an reiner Substanz sehr herabdrücken. Die einzelnen bei der Druckoxydation erhaltenen Säuren sind in der nachfolgenden Tabelle 35 nochmals übersichtlich zusammengestellt; die Tabelle teilt gleichzeitig mit, in welcher Art die schließliche Identifizierung vorgenommen wurde.

Die in der Tabelle genannte Euchronreaktion betrifft folgende Erscheinung. Wenn man mellithsaures Ammonium auf 160° erhitzt, verwandelt es sich in Euchronsäure. Trägt man in eine wässrige Lösung von Euchronsäure einen Zinkstab ein, so bedeckt er sich mit „Euchron“, einem tiefblauen Körper, der in Alkali mit purpurröter Farbe löslich ist.

Die Ausführung von Mischschmelzpunkten scheint die Identifizierungen nicht ergänzt zu haben. Außer den angeführten Säuren wurde auch Methylalkohol nachgewiesen.

Tabelle 35. Die bei der Druckoxydation erhaltenen Säuren.

		Säure	Formel	Schließlicher Nachweis
aliphatisch	flüchtig	Ameisensäure	H·COOH	Quecksilberchlorid-Reaktion
		Essigsäure	CH <sub>3</sub> ·COOH	Bildung von Essigester
	nicht flüchtig	Oxalsäure	COOH·COOH	Metallbestimmung und Elementaranalyse d. Kalksalzes
		Bernsteinsäure	COOH·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·COOH	Elementaranalyse, Titration, Schmelzpunkt des Anhydrides
		Fumarsäure	COOH·CH·CH·COOH	Metallbestimmung und Elementaranalyse des Bariumsalzes
aromatisch	flücht.	Benzoessäure	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·COOH	Elementaranalyse, Titration
	Mit Wasserdampf nicht flüchtig	Phthalsäure	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub> 1,2	Schmelzpunkt des Anhydrides 128°
		Isophthalsäure	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub> 1,3	Schmelzpunkt 62–64,5° u. Elementaranalyse des Methylesters
		Trimellithsäure	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (COOH) <sub>3</sub> 1,2,4	Elementaranalyse, Titration. Schmelzpunkt des Anhydrides 156–157°
		Hemimellithsäure	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (COOH) <sub>3</sub> 1,2,3	Titration. Schmelzpunkt 189°
		Prennitsäure	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (COOH) <sub>4</sub> 1,2,3,5	Schmelzpunkt des Anhydrides 238,5°.
		Pyromellithsäure	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (COOH) <sub>4</sub> 1,2,4,5	Schmelzpunkt des Dianhydrides 282 bis 283°; Titration, Elementaranalyse
		Benzolpentacarbon-säure	C <sub>6</sub> H(COOH) <sub>5</sub>	Anhydrid zersetzl. oberhalb 280°; Titration
	Mellithsäure	C <sub>6</sub> (COOH) <sub>6</sub>	Euchronreaktion; Ammoniakbest. des Ammoniumsalzes	

Es seien nunmehr an der Hand einiger Arbeitsbeispiele Angaben über die Ausbeuten gemacht. Bei einer „schwachen Oxydation“ wurde WILLSTÄTTER-Lignin 3 mal 2—3 Stunden in einer 2,5 n-Sodalösung bei 200° mit Luft geschüttelt. Es ergab sich eine tiefbraune, auch in dünner Schicht undurchsichtige Lösung von ziemlich starkem eigentümlichen Geruch. 44% des Lignins waren ungelöst geblieben, in der Lösung waren 9,6% Huminsäuren, 4,2% nichtflüchtige ätherlösliche Säuren und geringe Mengen flüchtige Säuren enthalten. Eine 40stündige Druckoxydation — „starke Oxydation“ — lieferte weder ungelöstes Lignin noch auch Huminsäuren, wohl aber 18,9% nichtflüchtige, durch Aus-

ziehen mit Äther erhaltene Säuren. Die Zahl war durch Addition der gewonnenen Einzelverbindungen natürlich nicht zu erreichen. Eine genaue Aufstellung über die Ausbeuten findet sich in der Abhandlung von F. FISCHER, H. SCHRADER und A. FRIEDRICH<sup>1)</sup>. Bei dem betreffenden Versuche wurden je 500 g Lignin in 2 Liter 1,25 n-Sodalösung 16 Stunden bei 200° und 55 Atm. mit Luft oxydiert, wobei zuerst 35 Liter Gas in der Stunde, von der zehnten Stunde an 200 Liter Gas in der Stunde durch den Apparat strichen. Die Analyse der abziehenden Gase ergab schon nach der ersten Stunde ein rasches Fallen des Sauerstoffgehaltes von ursprünglich 20% auf wenige Zehntelprozente und umgekehrt ein Steigen des Kohlensäuregehaltes auf 16%. Der Sauerstoffgehalt erreichte im weiteren Verlaufe einen Wert von etwa 6%, der Kohlensäuregehalt 14%. Die Lösungen von 4 Versuchen wurden vereinigt, auf 3 Liter eingengt und 69 Stunden weiter oxydiert. Nach 50 Stunden enthielten die abziehenden Gase 20% O<sub>2</sub> und 0,8% CO<sub>2</sub>. Nach 63 Stunden wurden noch 66,2 g feste Soda zugegeben.

In der entstandenen rotgelben Lösung waren 12,81% des im angewandten Lignin vorhandenen Kohlenstoffes als organische Substanz enthalten; diese Zahl würde etwa 20% der Ligninmenge entsprechen. Die Aufarbeitung erfolgte nach dem Gange, wie er auf Seite 113 dargestellt ist. Die Ausbeuten haben die Autoren in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 36.

(2 kg Lignin enthielten 1665 g Reinlignin und lieferten folgende Säuren)

Aliphatische Säuren	Ausbeute in g	Ausbeute in % des Reinlignins
1. Ameisensäure .....	3,1	0,19
2. Essigsäure .....	111,6	6,70
3. Oxalsäure .....	18,54	1,11
4. Bernsteinsäure .....	3,4	0,20
5. Fumarsäure .....	1,29	0,08
	<u>137,93</u>	<u>8,28</u>
Benzolcarbonsäuren		
1. Benzoesäure .....	1,0	0,06
2. Phthalsäure .....	Spuren	
3. Isophthalsäure .....	0,82	0,05
4. Trimellithsäure .....	0,88	0,05
5. Hemimellithsäure (?) .....	8,76	0,53
6. Prehnitsäure .....	1,95	0,12
7. Pyromellithsäure .....	4,75	0,28
8. Benzolpentacarbonsäure ..	27,54	0,65
9. Mellithsäure .....	6,41	0,38
	<u>52,11</u>	<u>3,12</u>
	<u>190,4</u>	<u>11,40</u>

<sup>1)</sup> l. c.

Auch ligninhaltige Materialien lassen sich durch die Druckoxydation abbauen. Als Beispiel sei die Druckoxydation von Kiefernholz beschrieben. Je 500 g mit Alkohol-Benzolgemisch 1:1 extrahiertes Sägemehl wurden bei Anwesenheit von 3 Litern 1,25 n-Sodalösung 15 Stunden bei 200° und 55 Atm. oxydiert. Die Flüssigkeiten von 8 solchen Versuchen wurden vereinigt, auf 2,5 Liter eingedampft und noch 26 Stunden lang weiter oxydiert. Bei der Aufarbeitung der grünlich gelben Lösung beschränkten sich die Autoren auf die Isolierung der Benzolpentacarbonsäure, die nach Abscheidung des größten Teiles der Soda und des Oxalates durch Überführung in das in der Hitze unlösliche Kalksalz sowie die schließliche Bereitung des Methyläthers gelang. Erhalten wurden 9,35 g Säure, entsprechend 0,88% vom Lignin des Holzes. Lignin WILLSTÄTTER hatte 1,65% der gleichen Säure geliefert. Diese Abweichung erklären die Autoren durch die in beiden Fällen vielleicht verschieden weit fortgeschrittene Oxydation, durch welche beim Holze bereits ein Teil der Benzolpentacarbonsäure weiter abgebaut worden wäre.

Es ist noch hervorzuheben, daß Holz bei der Druckoxydation unter 45—50 Atm. Druck bei 200° bereits in 3 Stunden zu 75% in Säuren übergeführt werden kann. In der gleichen Zeit und unter denselben Bedingungen läßt sich Cellulose so gut wie völlig in Säuren verwandeln. Demnach scheint doch nicht nur die Cellulose, sondern auch das genuine Lignin bei der Druckoxydation viel leichter angreifbar zu sein, als WILLSTÄTTER-Lignin. In den bei der Druckoxydation erhaltenen Produkten zeigt sich jedoch zwischen Cellulose einerseits, Holz und Lignin andererseits ein markanter Unterschied, indem die Cellulose bei der Druckoxydation wohl auch vollständig in Lösung geht, aber zur Entstehung aromatischer Säuren keine Veranlassung gibt. Unter den Produkten der Druckoxydation der Cellulose wurden Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Fumarsäure und Bernsteinsäure erkannt, Carbonensäuren des Benzols waren jedoch allem Anscheine nach nicht anwesend.

Das Auftreten von Benzolcarbonsäuren unter den Produkten der Druckoxydation ist demnach charakteristisch für das Lignin. Allerdings ist die Ausbeute an diesen Säuren aromatischen Charakters sehr bescheiden, überdies die Arbeitsweise recht gewaltsam und der Mechanismus des Vorganges wenig durchsichtig. Die Verdienste der mühevollen Untersuchungen von F. FISCHER und seinen Mitarbeitern sind darum nicht weniger hoch anzuschlagen und ihre Bedeutung wird noch in einem späteren Zusammenhange ins Helle treten.

Die Ergebnisse der im vorstehenden Paragraphen geschilderten Untersuchungen lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen. Unter dem Einfluß oxydierender Mittel erleiden sowohl das genuine Lignin als auch die Lignine sehr oft eine vollkommene Zerstörung.



An greifbaren Reaktionsprodukten werden dabei meist nur einfache aliphatische Säuren, wie Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure, erhalten; auch Bernsteinsäure und Maleinsäure bzw. Fumarsäure, sowie Adipinsäure sind gelegentlich angetroffen worden. Unter speziellen Bedingungen konnten auch Benzolcarbonsäuren als Produkt oxydativen Abbaues festgestellt werden. Bei gelinderen Bedingungen der Oxydation treten gelegentlich auch hochmolekulare, amorphe Produkte auf, die als Huminsäuren bezeichnet werden, wenn sie den Charakter von Säuren haben und weniger Methoxyl enthalten als ihre Muttersubstanz. Ob durch die Einwirkung von Chlordioxyd aus einzelnen Ligninen Polysaccharide oder Verwandte von ihnen erhalten, bzw. bloßgelegt werden, ist nicht ganz sicher.

## 2. Reduktion.

Betrachten wir nunmehr die Resultate, welche das Studium der Reduktion der Lignine geliefert hat.

Die Anwendung gelinder Reduktionsmittel hat keine Erfolge ergeben. Die tiefdunklen alkalischen Lösungen verschiedener Ligninpräparate werden z. B. beim Behandeln mit Zinkstaub nahezu farblos. Beim Ansäuern der filtrierten Lösungen fallen indes Präparate aus, die von den ursprünglichen analytisch nicht zu unterscheiden sind<sup>1)</sup>. Aus den Ligninsulfonsäuren konnte durch Behandeln mit Zink und Salzsäure nur eine geringe Menge (7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) des vorhandenen Schwefels als Schwefelwasserstoff abgespalten werden. (DORÉE und HALL, 1924.)

Zu größeren Erfolgen gelangt man bei Anwendung energischer Reduktionsmittel; die Literatur enthält eingehende Untersuchungen über die Ergebnisse der Reduktion von WILLSTÄTTER-Lignin mit Jodwasserstoffsäure, mittels der Zinkstaubdestillation sowie mittels katalytischer Hydrierung.

### a) Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

BERTHELOT<sup>2)</sup> hat schon vor Jahrzehnten Holz bei 280° im Rohr mit Jodwasserstoffsäure behandelt; er erhielt aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Reduktion von Lignin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor haben R. WILLSTÄTTER und L. KALB<sup>3)</sup> studiert. Das nach der Methode der beiden Autoren hergestellte Salzsäurelignin aus Fichte wird von Jodwasserstoffsäure verhältnismäßig leicht angegriffen. Bei Anwendung eines großen Überschusses der Säure kann man Lignin in ein farbloses Produkt verwandeln. Als 5 g Lignin mit 10 g rotem Phosphor ver-

<sup>1)</sup> G. LANGE, l. c.

<sup>2)</sup> Bl. neue Serie 11, 278 (1869); A. ch. 20, 516 (1870); deutsche Übersetzung in der Literaturübersicht von H. TROPSCH, Abh. Kohle 1, 156 (1918).

<sup>3)</sup> B. 55, 263 (1922).

rieben und 60 Stunden mit 100 ccm Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,96 gekocht wurden, ergab sich nach Durchschreitung schwarzbrauner Zwischenstufen schließlich ein nur wenig gefärbtes Harz von schwach saurer Natur, welches in Alkohol und Eisessig löslich war. Das harzige Produkt enthält auch noch nach dem Kochen mit Zinkstaub und Eisessig mehr als 7% Jod. Die Reduktion wurde ferner unter Druck und bei erhöhter Temperatur vorgenommen. Zur Aufarbeitung wurden die Produkte zahlreicher Versuche vereinigt.

Im Einzelversuche wurden 1,5 g Lignin, 3 g roter Phosphor und 5 ccm Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,7 in einem Einschmelzrohre 4—5 Stunden lang auf ca 250° erhitzt. Es wurden so insgesamt 131 g Fichtenholzlignin und 19,5 g Rotbuchenholzlignin behandelt. Auch beim Arbeiten unter Druck und erhöhter Temperatur tritt als Zwischenprodukt eine hochmolekulare Substanz schwach sauren Charakters auf. Diese ist jedoch nicht identisch mit dem oben erwähnten Harze, da sie zum Unterschied von ihm in Gasolin und Äther löslich ist. Als Endprodukt der Reduktion unter Druck tritt neben zwei sauerstoffhaltigen Substanzen ein kompliziertes Kohlenwasserstoffgemisch auf, aus welchem sich trotz umfangreicher und mühevoller Arbeit ein markantes chemisches Individuum nicht herausholen ließ.

Zur Aufarbeitung wurde das Rohprodukt der Reaktion zunächst mit Äther behandelt, wodurch ein in Äther unlöslicher Rückstand, der sauerstoffhaltig war, von den ätherlöslichen Anteilen getrennt wurde. Die ätherlöslichen Anteile wurden in ihrer Lösung zunächst mit feuchtem Natrium und schließlich mit starker Natronlauge behandelt; auf diese Weise wurden sie von sauren sauerstoffhaltigen Bestandteilen völlig befreit. Das nach Abtrennung der sauerstoffhaltigen Verbindungen verbleibende Kohlenwasserstoffgemisch konnte durch Behandeln mit heißem Aceton in 2 Teile zerlegt werden. Der in Aceton unlösliche Teil stellt eine pulverisierbare Masse dar, der in Aceton lösliche Anteil ein farbloses bis schwach gelbliches Öl. In der nachstehenden Übersicht werden die einzelnen Fraktionen des Reaktionsgemisches kurz beschrieben.

I. Der in Äther unlösliche Rückstand: kein einheitliches Produkt, gibt vielmehr an sehr viel Äther noch 40% ölig-harzige Substanzen ab. Nach Reinigung mit verdünnter Salpetersäure hellgrau, bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung und Destillation schwerflüchtiger Öle schmelzend.

II. Die in Äther lösliche saure Substanz: nach komplizierter Reinigung ein leicht schmelzendes Harz, welches beim Erkalten zu einer fast farblosen, spröden, leicht zerreiblichen Masse erstarrt. Leicht löslich in Äther und Gasolin, sehr schwer in Alkohol und Eisessig. Elementarzusammensetzung 76,5 C, 10,4% H.

III. Das in Äther lösliche Kohlenwasserstoffgemisch: farbloses bis gelbliches, bei Zimmertemperatur zähflüssiges Öl, welches Kaliumpermanganatlösung nur in eisessigsaurer Lösung entfärbt.

IIIa. Die in Aceton unlöslichen Kohlenwasserstoffe: farblose, harzartig erstarrte pulverisierbare Masse, bei vorherigem Erweichen gegen 100° schmelzend. Leicht löslich in Äther, Gasolin, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Alkohol, Aceton, sehr schwer löslich in Eisessig. Elementarzusammensetzung 88,66% C, 11,47% H; Molekulargewicht (kryoskopisch in Äthylbromid) 723,9—842,4.

IIIb. Die in Aceton löslichen Kohlenwasserstoffe: farbloses bis schwach gelbliches Öl, in den oben genannten Lösungsmitteln leicht, in Eisessig nur mäßig löslich. Elementarzusammensetzung 87,81% C, 12,04% H. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum wurde es zunächst in 4, durch nochmalige Fraktionierung in 7 verschiedene Fraktionen zerlegt, wobei noch ein brauner Rückstand verblieb. Einzelne dieser Fraktionen wurden als Stichproben analysiert. Über die Ergebnisse dieser Analysen enthält die Arbeit von WILLSTÄTTER und KALB die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 37.

Frakt. Nr.	Siedetemperatur	% C	% H	C : H	Atomverh. CH <sub>x</sub>	Mol.-Gew.	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$
1	200—230° 760 mm	85,95	13,10	6,56	CH <sub>1,82</sub>	166,7	0,8717
3	135—150° 4 mm	87,77	12,66	6,93	CH <sub>1,72</sub>	215,1	0,9310
4	150—170° 4 mm	87,85	12,68	6,93	CH <sub>1,72</sub>	243,8	0,9500
6	190—210° 4 mm	87,17	12,21	7,14	CH <sub>1,67</sub>	251,3	0,9673
7	200—250° 2 mm	87,73	12,08	7,26	CH <sub>1,64</sub>	347,1	0,9907

Die besprochenen flüssigen Substanzen zeigen kontinuierlich und rasch ansteigende Kochtemperatur. Es liegt nahe, die Annahme einer analogen Reihe für die das Gemisch zusammensetzenden Kohlenwasserstoffe zu machen. WILLSTÄTTER und KALB sind der Ansicht, daß ein Gemisch polycyclischer, hydrierter Ringgebilde vorliegt, wobei die Zahl der Ringe mit steigendem Molekulargewicht größer wird.

Um die gegenseitigen Beziehungen der bei der Reduktion von Lignin entstehenden 4 charakteristischen Reaktionsprodukte zu prüfen, wurde ein jedes von ihnen nochmals mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelt. Die betreffenden Versuche ergaben, daß die beiden sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte weiter reduziert werden können, daß hingegen das flüssige und auch das feste Kohlenwasserstoffgemisch praktisch unveränderlich sind. Im einzelnen lieferte der gereinigte ätherunlösliche Rückstand so gut wie ausschließlich festes Kohlenwasserstoffgemisch, leistete freilich nach den Zahlen des Originals zu mehr als 50% der neuerlichen Reduktion Widerstand; dagegen ließ sich die ätherlösliche saure Substanz zum größeren Teil weiter reduzieren, wobei neben

wenig flüssigem ebenfalls vorwiegend festes Kohlenwasserstoffgemisch, etwa im Verhältnis 3:1, entstand. Die Beziehungen zwischen ätherunlöslicher und saurer Substanz sind weniger klar geworden; ob diese Produkte noch Ligninnatur besitzen, oder ob sie als Kondensationsprodukte von Sprengstücken aufzufassen sind, läßt sich wohl für keines der Reaktionsprodukte aussagen. Die nachfolgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Ausbeuten, bezogen auf 100 g Ausgangsmaterial.

Tabelle 38.

Ausgangsmaterial	ätherunl. Rückstd.	Kohlenwasserstoff-Gemisch		
		gesamt	flüssig	fest
Fichtenlignin	23	28	16	10
Rotbuchenlignin	23	32	15	17

Vergleichsweise wurden von WILLSTÄTTER und KALB auch Kohlenhydrate sowie Huminsubstanz der Reaktion unterworfen. Aus den Ergebnissen der betreffenden Versuche wurden gewisse Schlüsse gezogen, auf die in anderem Zusammenhange näher eingegangen wird. Hexit, Glukose, Xylose und Cellulose gaben bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ähnlich zusammengesetzte Gemische mit ähnlichen Eigenschaften. Die Analogie der Reaktion kommt ferner darin zum Ausdruck, daß auch in den genannten Fällen eine schwach saure Substanz sowie ein in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper auftritt. Ähnliches gilt auch für die huminartige Substanz, welche durch Zersetzung von Traubenzucker mit Salzsäure bereitet wurde.

Bei der Reduktion von sechswertigen Alkoholen mit Jodwasserstoffsäure entsteht bekanntlich n-Jodhexan. Man kann daher daran denken, daß im Falle der Kohlenhydrate der Weg zur Bildung der komplizierten Reduktionsprodukte über n-Jodhexan führt. Allein dieses gibt unter den Bedingungen der Reaktion kein Kohlenwasserstoffgemisch. Die Autoren vermuten daher, daß Furanderivate, vielleicht auch Diolefine, als Zwischenstufen in Betracht kommen. In den Endprodukten liegen dann wahrscheinlich fünf- und sechsgliedrige Ringsysteme vor.

Nach der Äußerung von WILLSTÄTTER und KALB selbst muß man bei der Reaktion mit einer „isomerisierenden und zersplitternden Wirkung“ rechnen. Dazu käme weiters eine kondensierende, polymerisierende Wirkung, besonders wenn man an Furanderivate oder Diolefine als Zwischenprodukte denkt. Es ist nicht verwunderlich, daß als Ergebnis all dieser verändernden, teils abbauenden, teils zusammenfügenden Wirkungen komplizierte Gemische entstehen. Zur Deutung dieser Gemische müssen Analogien herangezogen werden; immerhin ist eine Charakteristik ihres allgemeinen Habitus möglich.

## b) Zinkstaubdestillation.

P. KARRER und B. BODDING-WIGER<sup>1)</sup> haben Lignin nach WILL-STÄTTER und ZECHMEISTER im Wasserstoffstrom der Zinkstaubdestillation unterworfen. Hierbei wurden jeweils 10 g trockenes Lignin mit 20 g Zinkstaub vermischt in einer weiten Glasröhre destilliert; dieses Mischungsverhältnis wurde bei 2 verschiedenen Versuchsreihen eingehalten. Während der einen Versuchsreihe, in der 700 g Lignin verarbeitet wurden, wurde die Destillationstemperatur möglichst tief gehalten, indem die die Röhre tragende Eisenschiene nur auf sehr schwache, dunkle Rotglut erhitzt wurde; während der zweiten Versuchsreihe, wobei insgesamt 330 g Lignin verarbeitet wurden, war die Temperatur etwas höher. Bei den Versuchen sammelte sich in den Vorlagen ein dunkel aussehendes Öl an.

Die Ausbeute bei der ersten Versuchsreihe betrug 120 g Öl, demnach ca. 17% vom Ausgangsmaterial. Dieses Öl wurde im Vakuum bei 2 mm fraktioniert. Die ersten Fraktionen waren fast farblos, die späteren schwach gelblich, aber alle dunkelten beim Stehen schon in kurzer Zeit nach. Kochpunkte und Analysendaten haben die Autoren in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 39.

Nr.	Siedepunkt d. Fraktion	C	H	OCH <sub>3</sub>	Nicht-Methoxy- sauerstoff	Mittleres Molekulargew. i. Bromoform
1	66 — 68°	83,0	8,1	3,1	ca. 7,5	165
2	80 — 95°	81,4	8,3	2,5	„ 8,0	212
3	95 — 100°	81,4	8,3	3,9	„ 8,3	239
4	100 — 135°	83,4	6,9	3,1	„ 8,2	240
5	135 — 150°	83,4	6,5	2,9	„ 8,6	244
6	150 — 170°	88,4	6,9	1,9	„ 3,7 %	232

Die Fraktionierung ergab auch von 170—200°, sowie von 200—280° übergehende Anteile. Der nicht in Methoxygruppen enthaltene Sauerstoff ist nach Angabe der Autoren in äther- bzw. oxydarter Form gebunden. Hydroxylgruppen ließen sich mit Methylmagnesiumsalz nicht nachweisen. Die Fichtenspanreaktion der Furankörper war in mehreren Fraktionen schwach positiv.

Die Aufarbeitung der Ausbeute der zweiten Versuchsreihe, bei der eine etwas höhere Temperatur eingehalten worden war, wurde in ähnlicher Weise vorgenommen. Über die Resultate unterrichtet die nachfolgende Tabelle der Autoren.

Die Fraktionen dieses Versuches waren demnach bedeutend sauerstoffärmer als die Fraktionen des vorigen Versuches. Die in den beiden Versuchsreihen erhaltenen Flüssigkeiten gleichen einander außer in

<sup>1)</sup> Helv. 6, 817 (1923).

dem allgemeinen Habitus auch darin, daß in den höheren Fraktionen der nicht in Form von Methoxylgruppen gegebene Sauerstoffgehalt abnimmt, während der Methoxylgehalt erst in der letzten Fraktion etwas zurückgeht. Alle Fraktionen sind Gemische.

Tabelle 40.

Nr.	Siedepunkt d. Fraktion	C	H	OCH <sub>3</sub>	Nicht-Methoxylsauerstoff
1	90 — 95 <sup>o</sup>	86,9	8,9	ca 2,0	ca 3,2
2	95 — 105 <sup>o</sup>	84,3	8,5	„ 3,2	„ 5,6
3	105 — 120 <sup>o</sup>	84,2	8,3	„ 3,4	„ 5,8
4	120 — 140 <sup>o</sup>	85,1	8,5	„ 3,5	„ 4,3
5	140 — 200 <sup>o</sup>	87,4	7,9	„ 3,4	„ 3,0
6	200 — 250 <sup>o</sup>	89,5	8,4	„ 2,2	„ 0,9

Aus den Fraktionen 6 der Tabelle 39 und 5 und 6 der Tabelle 40 schieden sich nach kurzem Stehen in der Kälte Kristalle in sehr geringer Menge ab. In diesen Kristallen lag indes keine einheitliche Substanz vor, sondern eine Mischung von mindestens 2 Substanzen, die durch Alkohol getrennt werden konnten. Über die in Alkohol schwer lösliche Verbindung vgl. die nachfolgende Übersicht.

Aussehen: . . . . . gelbe Nadeln, die prachtvoll grünblau fluorescieren.  
 Löslichkeit: . . . . . sehr leicht in Äther und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol. Auch die Lösungen fluorescieren.  
 Schmelzpunkt: . . . . . nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol 210—212<sup>o</sup>.  
 Zusammensetzung: . . . 93,2 % C, 6,4 % H. (Mittel von 2 Analysen.)  
 Besondere Eigenschaften: Die Lösungen verfärben sich bei Zusatz von Pikrinsäure nach Braunrot, doch scheidet sich kein Pikrat aus.

In dieser Verbindung liegt demnach ein Kohlenwasserstoff vor, dessen Zusammensetzung ungefähr durch die Formel (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>x</sub> ausgedrückt wird und der in seinem Verhalten an mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe erinnert. Die in Alkohol leichter lösliche Substanz ist auch ein Kohlenwasserstoff, zeigt einen tieferen Schmelzpunkt als die eben besprochene Verbindung, und ist in völlig reinem Zustand vielleicht farblos.

### c) Katalytische Hydrierung unter Druck.

H. E. FIERZ-DAVID und M. HANNIG<sup>1)</sup> haben neben anderen Materialien auch technisches WILLSTÄTTER-Lignin unter starkem Druck mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel als Katalysator trocken destilliert. Sie fanden bei ihrer Untersuchung, daß von 500 g Lignin ca. 50 Liter Wasserstoff verbraucht wurden, wenn das Material nach Zufügung von 16% Nickelhydroxyd im Wasserstoffstrom unter einem Druck von 200—300 Atmosphären destilliert wurde. Dieser Verbrauch ist als geringfügig zu bezeichnen. Da die Untersuchung der genannten

<sup>1)</sup> Helv. 8, 900 (1925).

Autoren in mehrfacher Hinsicht von Interesse ist, sei sie eingehend besprochen.

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung lag in dem Wunsche, die Patente von BERGIUS<sup>1)</sup> betreffend die Verflüssigung der Kohle an einfachen Beispielen zu erproben. Von ihren Resultaten sei zunächst hervorgehoben, daß bei der trockenen Destillation von Cellulose, Holz, Stärke oder Lignin unter einem Wasserstoffdruck bis zu 300 Atmosphären der Wasserstoff gar keinen Einfluß auf den Gang der Destillation zu haben scheint. Arbeitet man bei Gegenwart von Nickel als Katalysator, so werden die genannten Substanzen fast quantitativ in flüssige und gasförmige Verbindungen übergeführt. Allein auch in diesem Falle findet, wie durch sorgfältige Analyse der abziehenden Gase festgestellt wurde, eine verhältnismäßig nur geringe Hydrierung statt. Es scheint sich also bei den durchgeführten Destillationen in der Hauptsache um eine Desaggregation zu handeln, welche auf die erhöhte Temperatur zurückzuführen ist; die Wasserstoffatmosphäre schützt hierbei die Produkte der Desaggregation gegen sekundäre Umwandlungen, vermag aber anscheinend nur bei Gegenwart von Katalysatoren zu geringen Hydrierungen Anlaß zu geben.

Um diese Verhältnisse festzustellen, war eine komplizierte und kostspielige Apparatur sowie die Ausführung zahlreicher Gasanalysen notwendig. Die Autoren benutzten einen eigens für ihre Versuche gebauten, besonders kräftigen Gaskompressor, der es erlaubte, in kurzer Zeit bedeutende Gasmengen zu bewältigen. Der Kompressor war von AMSLER in Schaffhausen konstruiert worden; auf einen Druck von 4000 Atmosphären berechnet, konnte man mit ihm auch ohne Gefahr bis gegen 8000 Atmosphären gehen, was jedoch die Autoren niemals taten. Der Destillationsapparat selbst bestand aus einem eisernen Rohr, welches in einem mit Eisenfeile gefüllten Verbrennungsofen von HUGERSHOFF lag. Als Kondensationsanlage dienten zunächst 4—6 leere Flaschen, an welche 10—15 Gaswaschflaschen angeschlossen waren, von denen die ersten in Eiswasser, die folgenden in einer Kältemischung aus Kohlensäure und Äther standen.

Bei jedem Versuche wurden 500 g Material auf einmal verarbeitet. Das Material wurde mit Hilfe einer hydraulischen Presse zu kleinen Zylindern zusammengepreßt. Wenn bei Anwesenheit von Katalysatoren gearbeitet werden sollte, so wurde das Nickelhydroxyd entweder durch einstündige Behandlung in der Kugelmühle mit dem Destillationsgut sorgfältig vermischt — in diesem Falle wurde auf das nachherige Zusammenpressen verzichtet —, oder das Material wurde mit einer Nickelsulfatlösung durchgearbeitet, sodann mit einer heißen Lösung

---

<sup>1)</sup> Vgl. Frdl., XIV (1926).

von Natronlauge ausgefällt, abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und gepreßt. Zur Erzielung guter Resultate mußten etwa 16% Nickelhydroxyd zugefügt werden.

Was das Ergebnis der Versuche betrifft, so wurde bereits oben hervorgehoben, daß eine nennenswerte Hydrierung bei der Destillation anscheinend nicht stattfand. Es wird daher wohl auch möglich sein, ähnliche Resultate in einer weniger kostspieligen und weniger gefährlichen Apparatur zu erzielen. Der Wert der Untersuchung besteht jedoch außer in den negativen Befunden, die für die Beurteilung des Verfahrens von BERGIUS Interesse bieten, darin, daß die Aufarbeitung des bei der Destillation erhaltenen Produktes abweichend von anderen Arbeiten der Literatur erfolgt, wobei erhebliche Mengen von Substanzen, die sich bisher der Feststellung entzogen haben, aufgefunden wurden. Die Destillation liefert Gase, eine wässerige Schicht sowie ein öliges Destillat. Bei gut gelungenen Versuchen sind auch die letzten Mengen des Destillats ölig, nicht schwarz, und der teerige Anteil schwimmt als gelbe bis braune Schicht auf dem wässerigen Destillate. Folgende Produkte der Destillation wurden bei der Cellulose nachgewiesen:

1. Gase, in erster Linie Kohlenoxyd und Kohlendioxyd,
2. Wasser,
3. aromatische Phenole, meist Homologe des Xylenols, Guayacols usw.,
4. flüchtige organische Säuren von der Ameisensäure bis zur Valeriansäure,
5. eine erhebliche Menge o-Diketone,
6. sehr wenig Ketone,
7. zahlreiche Alkohole, darunter immer Methylalkohol,
8. ein cyclisches Glycol,
9. viele homologe Furane.

Einen allgemeinen quantitativen Überblick über die Ergebnisse der Destillation ermöglichen die Daten der nachstehenden Tabelle.

Tabelle 41.

Bezeichnung	Cellulose	Cellulose	Holz	Lignin
	ohne	mit	mit	mit Ni
brennbarer Rückstand	159,0	5,1	18,0	78,0 g
Gesamtdestillat . . . .	194,0	410,0	401,0	334,0 g
wässeriges Destillat . .	152,0	256,0	272,5	251,0 g
Acidität desselben . .	6,3	1,9	2,1	1,66%
Teer . . . . .	38,0	168,0	128,5	89,0 g
spez. Gewicht des Teers		1,019	1,030	1,044
leicht flüchtiger Teil (in Äther-Kohlensäure kondensiert) . . . . .	4,0	54,6	29,0	12,0 g
Asche, Gase und Ver- luste . . . . .	147,0	84,9	81,0	88,0 g



Im einzelnen wurde bei dem Versuche mit Holz ein Anfangsdruck von 200 Atmosphären eingehalten, während der Maximaldruck 237 Atmosphären betrug. Die Zersetzung begann nach etwa 3 Stunden bei 240°; die Destillation war in 4 Stunden beendet, die Endtemperatur betrug 450°. Oberhalb 360° bildet sich fast kein Destillat mehr. Ganz ähnlich waren die Bedingungen bei dem Versuche mit Lignin. Jedoch bildete sich in diesem Falle zum Unterschiede von Cellulose und Holz eine beträchtliche Menge,  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ , des teerigen Destillates erst oberhalb 350°. Der Teer ist dick und dunkel gefärbt und hat einen durchdringenden Kreosotgeruch. Bemerkenswert ist die große Menge der gewonnenen Phenole. Der Neutralkörper ist ein gelbbraunes, fast geruchloses Öl.

Über die Zusammensetzung des Teeres bei diesen 4 Versuchen gibt die nachstehende Tabelle Aufschluß.

Tabelle 42.

Bezeichnung	Cellulose	Cellulose	Holz	Lignin
	ohne	mit	mit	mit Ni
in Bisulfit löslich . . .	0,2	8,2	8,5	3,1 g
Vorlauf . . . . .	—	35,5	16,9	7,0 g
in Äther unlöslich . . .	5,0	—	9,7	6,2 g
Säuren . . . . .	5,2	9,3	7,7	6,8 g
Phenole . . . . .	7,6	11,9	30,8	39,0 g
Neutralkörper . . . . .	15,5	94,1	47,1	21,5 g
Verluste (und Wasser) .	4,5	9,0	8,0	5,4 g

Der Arbeitsgang zur Aufarbeitung des Teeres ist in groben Zügen aus der Tabelle ersichtlich. Der Teer wird nach Trennung vom wässrigen Destillate mit der doppelten bis fünffachen Menge Äther geschüttelt; die filtrierte ätherische Lösung wird mit Bisulfitlösung, mit verdünnter Sodalösung und schließlich mit Natronlauge behandelt. Im Äther hinterbleibt dann der „Neutralkörper“. Das vom Teer getrennte wässrige Destillat wird mit Äther extrahiert oder mit Pottasche ausgesalzen.

Zum näheren Studium wurden die einzelnen durch die Aufarbeitung gewonnenen Teile des Destillates, meist mit Hilfe des Destillationskolbens von G. WIDMER<sup>1)</sup>, einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen. Neben den erhaltenen Säuren, in der Hauptsache niedrige aliphatische Säuren, und den Phenolen verdienen besonderes Interesse der Neutralkörper, die in Bisulfit löslichen Verbindungen, sowie endlich diejenigen Körper, welche sich aus dem wässrigen Destillat mit Pott-

<sup>1)</sup> G. WIDMER, Fraktionierte Destillation kleiner Substanzmengen, Dissertation Zürich 1923; vgl. auch Helv. 7, 59 (1924).

asche aussalzen lassen. Diese 3 Gruppen von Produkten der Destillation seien nunmehr einzeln besprochen.

Der im ätherischen Auszuge des Teers nach der Behandlung mit Bisulfit, Soda und Alkali verbleibende Neutralkörper stellt ein Gemisch sehr zahlreicher Verbindungen dar. Um ein vorläufiges Bild zu gewinnen, wurden 100 g in 5 Fraktionen zerlegt, wobei die Destillation bei 30° begann und bei 240° beendet war. Etwa 60% des Destillats hatten ein spezifisches Gewicht unter 1. Alle Fraktionen zeigten Verseifungszahlen; allerdings waren diese niedrig, besonders bei den hochsiedenden Fraktionen. Da alkoholische Kalilauge die Destillate zum Teil zerstört, kann aus den Esterzahlen nicht ohne weiteres auf einen Estergehalt geschlossen werden. Die Fraktionen sind alle leicht oxydabel. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Neutralkörper fast völlig löslich, wobei nur ein geringer Rest petrolähnlich riechender Kohlenwasserstoffe von niedrigem Siedepunkt verbleibt.

Die Angaben der Arbeit lassen vermuten, daß alle „Neutralkörper“ näher untersucht wurden. Nach brieflicher Mitteilung von Herrn FIERZ-DAVID betrifft jedoch die „veröffentlichte Arbeit nur die Destillate aus Cellulose“. Trotzdem sei der Arbeitsgang näher besprochen, da er methodisches Interesse bietet und ohne weiteres auf Lignin übertragbar wäre.

Die einzelnen Fraktionen sind sauerstoffhaltig. Sie wurden durch ihre Dichte, ihre Brechung, ihre Elementarzusammensetzung, ihre Fichtenspanreaktion sowie das Verhalten bei der Oxydation mit Permanganat charakterisiert. Die erste Fraktion enthält zweifellos Furan, die folgenden scheinen homologe Furane zu enthalten. Bei den Elementaranalysen ergeben sich keine sehr gut stimmenden Analysenzahlen, was die Autoren auf eine Beimengung von Kohlenwasserstoffen zurückführen. Außer Furan nehmen die Autoren die Anwesenheit von Propylfuran und Valerylfuran, sowie anderer Furane mit gesättigter Seitenkette an.

Neben den Kohlenwasserstoffen wurden im Neutralkörper noch kleine Mengen von Ketonen und Alkoholen gefunden. Zum Nachweis der Ketone wurden Semicarbazone bereitet. Auf diese Weise wurde Diacetyl erkannt. Zum Nachweis der Alkohole wurden mit Hilfe von *s*-Dinitrobenzoylchlorid Ester hergestellt und diese durch Versetzen mit wenig  $\alpha$ -Naphthylamin in ätherischer Lösung als schwerlösliche, lebhaft rote  $\alpha$ -Naphthylaminverbindungen abgeschieden. Es wurde so Cyclohexanol und Furfuralkohol nachgewiesen. In den einzelnen Fällen ergänzten Mischschmelzpunkte die Identifizierung.

Die Hauptmenge der Ketone befand sich übrigens in dem Bisulfitauszuge. Dieser wurde zunächst durch Absaugen der unzersetzten Lösung und Kondensation der entweichenden Verbindungen unter Küh-

lung mit Kohlendioxyd-Äther von ca  $\frac{1}{4}$  der gesamten Ketone befreit. Unter diesen Ketonen befand sich Aceton sowie Methyl-äthyl-Keton. Zur Gewinnung der anderen Substanzen wurde mit Pottasche versetzt, destilliert und schließlich mit Äther extrahiert. Als neues Keton wurde Cyclopentanon gefunden.

Was endlich das wässrige Destillat betrifft, welches bei der trockenen Destillation neben dem Teere aufgetreten war, so wurde dieses mit Pottasche gesättigt, auf  $\frac{3}{4}$  seines ursprünglichen Volumens abdestilliert. Aus dem Destillat konnten die gelösten Verbindungen durch Sättigen mit Pottasche abgeschieden werden. Sie lieferten beim Fraktionieren Methylalkohol, Äthylalkohol sowie Isopropylalkohol. Neben den Alkoholen waren auch Ketone vermittels ihrer Semicarbazone nachzuweisen. Die höher siedenden Fraktionen gaben jedoch weder mit Semicarbazid noch mit Säurechlorid nennenswerte Mengen Derivate, lieferten aber bei der Oxydation mit Permanganatlösung Ketone, welche mit p-Nitrophenylhydrazin nachgewiesen werden konnten. In besonders großer Menge war ein Körper vom Siedepunkt  $70-73^{\circ}$ , der farblos, fast geruchlos und wasserlöslich ist, anwesend. Nach der Analyse liegt ein Dioxy-cyclopentan vor.

Durch die Untersuchung von FIERZ-DAVID und HANNIG haben wir neue Abbauprodukte der Cellulose kennengelernt. Bei der Entstehung dieser Abbauprodukte spielen Hydrierungen wenigstens zum Teil eine Rolle. Die Ausbeute, in der die Substanzen — Furane, Ketone, Alkohole u. a. — erhalten wurden, sind jedoch sehr gering; und ob der aus Lignin erhältliche „Neutralkörper“ die gleichen Zerlegungsprodukte liefert, ist fraglich.

Bei den von WILLSTÄTTER und KALB sowie von KARRER und BODDING-WIGER angestellten Untersuchungen über die Reduktion von WILLSTÄTTER-Lignin wurden Substanzen erhalten, welche bei geringem Sauerstoffgehalte zweifellos den Charakter hydroaromatischer Verbindungen zeigten. Eine wohlcharakterisierte Verbindung liegt freilich nur in dem von den Schweizer Chemikern erhaltenen Kohlenwasserstoff  $(C_6H_5)_x$  vor. Die Ausbeute an dieser Verbindung war zu gering, um Schlüsse zu gestatten.

Im vorstehenden Kapitel sind diejenigen Abbauversuche dargestellt worden, bei denen eine Molekülzerlegung durch oxydierende und reduzierende Einflüsse angestrebt wurde. Im folgenden Kapitel sollen nunmehr jene Versuche besprochen werden, bei denen die Zerlegung des komplizierten Moleküls der untersuchten Präparate vorzugsweise durch die Mittel der Hydrolyse und der thermischen Spaltung angestrebt wird.

## VI. Hydrolyse, Kalischmelze und sonstige Bewirkungen.

### 1. Hydrolyse.

#### a) Saure Hydrolyse.

Als einfachstes Beispiel der sauren Hydrolyse kann die Abspaltung von Methylalkohol aus Lignin betrachtet werden. Sie wird absichtlich zum Zwecke der Methoxylbestimmung vorgenommen, indem Lignin-substanzen mit Jodwasserstoffsäure erhitzt werden. Auch ohne diese Absicht kommt es jedoch bei der Isolierung des Lignins aus seinem natürlichen Vorkommen zur Abspaltung von Methylalkohol, mag die Bereitung eines Ligninpräparates im sauren oder im alkalischen Medium vorgenommen werden.

Unter geeigneten Bedingungen kann man WILLSTÄTTER-Lignin schon mit Hilfe von Salzsäure seines Methoxylgehaltes völlig berauben. So wurden zum Zwecke der Entmethylierung 10 g Lignin mit 100 ccm Salzsäure von 5% im Einschmelzrohr  $3\frac{1}{2}$  Stunden auf 150—160° erhitzt<sup>1)</sup>. Bei dreimaliger Wiederholung dieser Operation konnte alles Methoxyl aus dem Lignin entfernt werden. Allein bei dem Vorgange war die Entmethylierung nicht die einzige Folge; aus den Ausbeutezahlen des Originals läßt sich berechnen, daß insgesamt mehr als 40% vom Ausgangsmateriale verloren gegangen waren. Auch der Rückstand, der gewonnen wurde, scheint von dem ursprünglichen Präparate beträchtlich verschieden gewesen zu sein; er enthält 68,5% C und 4,4% H in der aschenfreien Substanz. Beim Versuche, dieses schließlich gewonnene methoxylfreie Lignin wieder zu methylieren, wurden nur sehr dunkle Präparate erhalten, welche auch bei dreimal wiederholter Einwirkung von Dimethylsulfat nicht mehr als 5,79% Methoxyl enthielten. Demgegenüber konnte Lignin WILLSTÄTTER in ein Methoxyl-derivat verwandelt werden, welches 26,29% Methoxyl enthielt.

Alkalilignin<sup>2)</sup> ergab bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,7 bei 130° ein dunkles Pulver, welches in Alkali löslich, in Aceton und Wasser unlöslich war und dessen Acetylierung nicht gelang.

Mit der Entmethylierung von Ligninen haben sich auch E. BECKMANN, O. LIESCHE und F. LEHMANN<sup>3)</sup> näher beschäftigt. Sie kochten 1 g eines hellen Alkalilignines, welches sie mittels methylalkoholischer Lauge aus Winterroggenstroh gewonnen hatten, 4 Stunden lang unter Zusatz von 50 ccm Eisessig als Lösungsmittel mit 50 ccm Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,9. Beim Eintragen des Reaktionsgemisches

<sup>1)</sup> E. HEUSER, R. SCHMITT und L. GUNKEL, *Cell.* **2**, 82 (1921).

<sup>2)</sup> B. HOLMBERG u. T. WINTZELL, *B.* **54**, 2417 (1921).

<sup>3)</sup> *Bio. Z.* **139**, 491 (1923).

in 500 ccm Wasser fiel ein dunkelbraun gefärbtes, harzartiges Produkt aus, welches erst durch Behandlung mit Wasserdampf, dann durch Behandlung mit Natriumthiosulfatlösung vom anhaftenden Jod möglichst befreit wurde. Das Präparat war frei von Methoxyl, enthielt jedoch Jod chemisch gebunden. Es war in Pyridin, Eisessig und Alkohol wenig löslich, löste sich in Natronlauge beim Erwärmen auf und fiel bei Zusatz von Säuren wieder flockig aus. Die Lignine aus Ahorn und Fichte verhielten sich ähnlich, doch waren die Elementarzusammensetzungen der 3 Präparate sehr verschieden, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle 43.

Nr.	Ursubstanz	C	H	O	J
1	Roggenlignin .	61,54	5,58	14,8	18,08
2	Ahornlignin . .	68,55	5,14	16,27	16,03
3	Fichtenlignin .	71,58	5,15	16,23	7,04

Eine Probe des Lignins aus Roggenstroh wurde auch im Bombenrohr bei 250° in Portionen von je 2 g mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure 12 Stunden lang erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte nach dem Entfärben mit Schwefeldioxyd bei der Wasserdampfdistillation ein aromatisch riechendes Öl in kleiner Ausbeute, während im Rückstand eine zähflüssige Masse hinterblieb, die nach dem Trocknen ein dunkelgelbes Pulver, frei von Methoxyl und Jod darstellte. Die Elementaranalyse ergab neben einem beträchtlichen Gehalt an Schwefel und Phosphor 58,7% C, 8,4% H und 18,4% O. Das Präparat war wie die vorher besprochenen alkalilöslich.

Den bei der Einwirkung von Säuren auf das Salzsäurelignin auftretenden Erscheinungen ist E. HÄGGLUND<sup>1)</sup> in mehreren interessanten Arbeiten nachgegangen. Er fand zunächst, daß das nach seiner Arbeitsweise gewonnene Lignin bei der Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren zum Teil in Lösung ging, und daß diese so gewonnene Lösung Zucker enthielt. Lignin wurde so oft mit siedender Salzsäure von 3% behandelt, bis in der Lösung Zucker mit Hilfe von FEHLINGScher Lösung nicht mehr nachgewiesen werden konnte; hierbei verlor das Ausgangsmaterial 33,7% seines Gewichtes, und die neutralisierte Lösung enthielt nach HÄGGLUND 15,8% des angewandten Lignins in Form von Zucker. Diese Zuckerlösung war nicht vergärbar, gab bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol und lieferte ein p-Bromphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 155°. Die Drehung der Lösung  $[\alpha]_D$  betrug +103,3°. Der Zucker ist also höchstwahrscheinlich Arabinose. Der Hydrolysenrückstand, das „hydrolysierte Lignin“ ließ sich jedoch noch weiter hydrolysieren; bei einer einstündigen Behandlung mit Salzsäure von 44%

<sup>1)</sup> HÖNIG-Festschrift, S. 24. — B. 56, 1866 (1923).

bei 0° wurden 8,9% vom Gewichte des hydrolysierten Lignins in Lösung gebracht, und der so gewonnene Rückstand lieferte beim Erhitzen mit verdünnten Säuren neuerdings etwas Zucker. Die weiteren Hydrolysen erfolgen jedoch immer schwieriger, und es erscheint zweifelhaft, ob bei Fortsetzung des Verfahrens das gesamte Lignin gelöst werden kann.

E. HÄGGLUND hat dann zusammen mit C. B. BJÖRKMANN<sup>1)</sup> eine sehr eingehende Untersuchung über diese Dinge angestellt. Es ergab sich, daß für die Ergebnisse der hydrolytischen Behandlung von Lignin mit Mineralsäuren die Entstehungsgeschichte des Ligninpräparates von ausschlaggebender Bedeutung ist. Lignin, welches durch kurz dauernde Einwirkung von hochkonzentrierter Salzsäure auf Fichtenholz gewonnen worden war, konnte durch abwechselnde Behandlung mit verdünnter Säure in der Hitze und hochkonzentrierter Salzsäure in der Kälte zu mehr als der Hälfte in Lösung gebracht werden. Die dabei gewonnenen Rückstände, „hydrolysierte Lignine“, ließen sich vielfach weiter hydrolysieren; die oben gemachte quantitative Angabe bezieht sich auf die Summierung von derartigen Bewirkungen. In den gewonnenen Zuckerlösungen wurden außer Arabinose zuweilen auch gärfähige Zuckerarten gefunden. Merkwürdige Verhältnisse wurden bei der Furfuroldestillation dieser Zuckerlösungen aufgedeckt. Hierbei wurden Phloroglucide erhalten, welche teilweise in Alkohol löslich waren. Diese Eigenschaft deutete auf Methylpentosen hin. Allein Methylfurfurol war in den Destillaten ebenso wenig wie in den ursprünglichen Lösungen nachzuweisen; typische Farbenreaktionen blieben aus, Methylpentosen können daher nicht vorhanden gewesen sein. Ähnliche Resultate wurden übrigens auch bei der Furfuroldestillation der Lignine selbst gewonnen. Menge und Eigenschaften des Phloroglucidniederschlages hängen von der Darstellungsweise und der weiteren Behandlung des Salzsäurelignins ab. Wenn das Lignin lange mit hochkonzentrierter Salzsäure in Berührung war, so war der Phloroglucidniederschlag rötlichbraun und sogar völlig löslich in Alkohol. Doch sei zunächst nur von solchen Ligninpräparaten die Rede, welche einer kurzen Einwirkung von Salzsäure auf Fichtenholz ihre Entstehung verdanken.

In diesen Fällen wurden 30 ccm Säure von der Dichte 1,23 bei 0° pro g Holz angewendet. Während der Aufschließung wurden die Fichtenspäne mit der Säure heftig geschüttelt. Das Holz war mit der Säure nicht länger als 30—40 Minuten bei etwa 10—15° in Berührung, eine Zeitangabe, welche auch bereits die Dauer der Filtration einschließt. Über die Eigenschaften von drei unter diesen Umständen gewonnenen Ligninpräparaten gibt die nachfolgende Tabelle Aufschluß.

<sup>1)</sup> Bio. Z. 147, 74 (1924).

Tabelle 44.

Präparat	Ausbeute (% v. Holz)	Kupfer- zahl	Pentosan- gehalt %	scheinbarer Methylpen- tosangehalt %	Methoxyl- gehalt %
A	24,9	10,5	4,8	6,6	—
B	26,1	—	4,8	1,5	—
C	22,4	5,3	—	—	13,6

Die Präparate konnten also durch Kupferzahlen, Pentosanzahlen, Methylpentosanzahlen — diese sind jedoch im Sinne obenstehender Ausführungen nur scheinbar — sowie Methoxylzahlen charakterisiert werden. Diese Präparate wurden nunmehr der Hydrolyse unterworfen, indem sie abwechselnd mit hochkonzentrierter Salzsäure in der Kälte sowie mit verdünnten Säuren in der Hitze behandelt wurden. Für die Erhitzung wurden Schwefelsäure oder Salzsäure von 5 oder auch 3% Gehalt verwendet. Änderungen in der Reihenfolge der Behandlung, in der Konzentration, der Art, der Einwirkungsdauer und der Einwirkungstemperatur der verwendeten Säuren sowie schließlich wohl auch in der Zahl der durchgeführten Hydrolysen ermöglichen offenbar eine unerschöpfliche Fülle von Versuchsanordnungen. Daß die Autoren unter diesen keine allzu präzise Auswahl trafen, schadet der Übersichtlichkeit ihrer Versuche.

Der Rückstand der Hydrolysen konnte in der gleichen Weise wie das ursprüngliche Präparat charakterisiert werden. Von großer Wichtigkeit war weiter die Feststellung der Gewichtsabnahme, welche bei der jeweils eingehaltenen Versuchsanordnung erfolgte. Diese quantitativen Verhältnisse sowie auch die in den einzelnen Fällen eingehaltenen Arbeitsbedingungen gibt die nachstehende Tabelle 45, z. T. nach Zusammenstellungen der Autoren, wieder.

Das Präparat Aa, „hydrolysiertes Lignin“, hatte eine Kupferzahl von 8,1, eine Pentosanzahl von 3,1 sowie eine scheinbare Methylpentosanzahl von 5,2%.

Bei den durchgeführten Hydrolysen konnte demnach in der Tat bis zu 60% des angewendeten Lignins in wässriger Lösung übergeführt werden. Diese Lösungen wurden also im einzelnen Falle gewonnen, indem Ligninpräparate wiederholt mit Mineralsäuren von 3 oder 5% auf dem siedenden Wasserbade, gelegentlich auch durch Kochen am Rückflußkühler, behandelt wurden. Die in der vorstehenden Tabelle angeführte Behandlung mit starker Salzsäure bedeutet demgegenüber, daß das betreffende Präparat mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,225 bei 0° während 1 Stunde zusammengebracht war. Die Auskochungen mit den verdünnten Säuren wurden im einzelnen Falle so lange vorgenommen, bis Zucker nicht mehr im Auszug auftrat, was durch das

Reduktionsvermögen gegen FEHLINGSche Lösung festgestellt wurde. Um diesen Punkt zu erreichen, waren gelegentlich bis zu 17 Auskochungen nötig. Die in den einzelnen „Stationen“ der Tabelle 45 sich ergebenden Lösungen mit reduzierender Substanz wurden zur weiteren Untersuchung vereinigt, mit Bariumcarbonat oder Natriumbicarbonat abgestumpft und auf bestimmte Volumina eingedampft.

Tabelle 45.

Präp.	Bezeichnung und Arbeitsgang	% v. Holz	% v. Lignin
A	Präparat A . . . . .	24,9	100
Aa	Ligninrückstand nach der Hydrolyse von A mit Schwefelsäure von 5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . .	18,2	73,1
Ab	Rückstand nach der Behandlung von Aa mit starker Salzsäure, Mittel von 3 Versuchen . . . . .	13,2	53,0
Ac	Rückstand Ab, mit verdünnter Salzsäure behandelt. . . . .	11,9	47,8
Ad	Rückstand Ac, 2 mal mit starker Salzsäure behandelt. . . . .	10,8	43,4
B	Präparat B . . . . .	26,1	100
Ba	Ligninrückstand nach der Hydrolyse von B mit Schwefelsäure von 3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . .	17,3	66,3
Bb	Rückstand nach der Behandlung von Ba mit starker Salzsäure . . . . .	15,8	60,5
Bc	Rückstand nach der Behandlung von Bb mit verdünnter Schwefelsäure . . . . .	14,6	55,9
	Präparat C . . . . .	22,4	100
Ca	Ligninrückstand nach der Behandlung von C mit starker Salzsäure . . . . .	18,3	81,7
Cb	Rückstand nach der Behandlung von Ca mit Schwefelsäure von 5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . .	14,9	66,5
Caa	Ligninrückstand nach der Behandlung von C mit Schwefelsäure von 5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . .	16,5	73,6
Cbb	Rückstand nach der Behandlung von Caa mit starker Salzsäure . . . . .	15,5	69,2

Diese Lösungen wurden auf ihre Reduktionskraft, auf ihr Drehvermögen, auf ihre Vergärbarkeit, auf ihr Verhalten bei der Furfuroldestillation sowie auch mit Hilfe von qualitativen Reaktionen geprüft. Doch wurden auch hier keineswegs in allen Fällen alle diese Prüfungen vorgenommen. Die quantitative Bestimmung des nach Ansicht der Autoren gebildeten Zuckers wurde hauptsächlich mit Hilfe von FEHLINGScher Lösung geleistet. In der Tabelle 46 sind die Eigenschaften der an den einzelnen Punkten der Tabelle 45 gewonnenen Lösungen zusammengestellt.

Die Zahlen und die Angaben in den Klammern beziehen sich auf Versuche unter gleichen oder doch sehr ähnlichen Bedingungen.

Weitere interessante Resultate ergaben sich, als die bei den geschilderten Versuchen geübte saure Hydrolyse gewissermaßen vorwegnom-



Tabelle 46.

Präparat	Bemerkungen	Zucker in % des Lignins
Aa	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = + 40° (+ 46°); vergärbar; nach der Gärung [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = + 104,0° (105,5°); (ca. 2,5% d. Zuckers nicht vergoren) . . . . .	12,45
Ab		12,45
Ac		0,6
Ad		0,84
	Summe	26,34
Ba	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = + 103,3°; nicht vergärbar; [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> nach der Gärung unverändert . . . . .	15,6
Bb		3,6
Bc		1,5
	Summe	20,7
Ca	bei 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade bleibt die Zuckermenge unverändert . . . . .	13,5
Cb		5,3
	Summe	18,8
Caa	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = + 51,8°; $\frac{2}{3}$ des Zuckers vergärbar; nach der Gärung [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = + 104,4°. Die Lösung zeigte in einem Kontrollversuch deutlich die Pentosenreak- tionen mit Orcin-HCl und die Reaktion von ROSEN- THALER mit Aceton und HCl. Methylpentosen mit der Reaktion von ROSENTHALER nicht nachweisbar	13,3 (11,9)
Cbb		Die Lösung zeigt reduzierende Eigenschaften . . . . .

men wurde, indem das Lignin gleich bei seiner Entstehung entweder der wiederholten Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure ausgesetzt wurde oder mit ihr erheblich längere Zeit hindurch in Berührung blieb. In diesen Fällen ergab sich nämlich, daß zwar gewichtsmäßig in der Ausbeute an Lignin kein Unterschied festzustellen war, daß aber bei der Hydrolyse solches Lignin nur zu einem kleinen Bruchteil in Lösung gebracht werden konnte, wobei in dieser Lösung natürlich auch nur geringe Mengen von Zucker nachweisbar waren. Die Ligninpräparate, an denen diese Verhältnisse aufgedeckt wurden, verhielten sich auch bei der Furfuroldestillation auffällig.

Im Falle eines weiteren Ligninpräparates war der Aufschluß bei — 5° durchgeführt worden; da er unter diesen Bedingungen nur sehr mangelhaft gelang, wurde der Rückstand nochmals aufgeschlossen. Die filtrierte salzsaure Lösung der Kohlenhydrate war anfangs smaragdgrün gefärbt, und diese Farbe ging allmählich in violettbraun über, während braune Flocken nach und nach ausfielen. In diesen Flocken erkannten die Autoren einen Anteil des Lignins. Dieser Teil betrug etwas mehr als 4% vom Holze; nicht ganz  $\frac{1}{4}$  dieser Menge erwies sich als löslich in Alkohol. Insgesamt wurden 28,1% Lignin aus dem Holze gewonnen.

Der in der Salzsäure gelöst gewesene Anteil des Lignins enthielt ca. 2% Methoxyl mehr als die Hauptmenge, welche einen Methoxylgehalt von 12,6% zeigte; zwischen dem alkohollöslichen und dem in Alkohol unlöslichen Teil des ausgefallenen Lignins bestand in dieser Hinsicht kein Unterschied. Bei der Hydrolyse des Salzsäurelignins wurden 3,8% Zucker gewonnen, eine Menge, welche nach Abstumpfung mit Bariumcarbonat und Eindampfen auf 100 ccm auf ca. 3% gesunken war. Die spezifische Drehung betrug + 65,1°. Das „hydrolysierte Salzsäurelignin“ lieferte bei der Behandlung mit konzentrierter Salzsäure eine Lösung, welche die Orcinreaktion auf Pentosan gab, jedoch weniger als 0,5% Zucker enthielt.

Über die Ergebnisse der Furfuroldestillation nach TOLLENS teilen die Autoren folgende Tabelle mit.

Tabelle 47.

Bezeichnung	Substanzmenge in g	Phloroglucid				Pentosan, bez. auf alkoholunl. Phloroglucid %
		Gesamtmenge g	alkoholunlös. g	alkohollösl. g	Löslichkeit %	
Salzsäurelignin .	0,3121	0,0240	0,0170	0,0070	29,2	4,5
Hydrolysiertes Salzsäurelignin .	0,8226	0,0418	0,0079	0,0339	81,1	0,8
Hydrolysiertes Salzsäurelignin, mit hochkonz. HCl behandelt .	0,6153	0,0317	0,0066	0,0251	79,2	1,0
In Alkohol un- lös. ausgefallenes Lignin. . .	0,2517	0,0090	—	0,0090	100	—
desgl. hydro- lysiert . . . .	0,2912	0,0140	—	0,0140	100	—

HÄGGLUND und BJÖRKMANN erwähnen noch, daß Salzsäurelignin, welches eine positive Pentosanreaktion zeigte, „d. h. einen alkohollöslichen, dunklen Phloroglucid gab“, unter dem Mikroskope mit hochkonzentrierter Salzsäure behandelt, sich grün färbte, während pentosanfreies Lignin unter denselben Bedingungen dunkelbraun gefärbt erschien.

Bemerkenswert waren auch die Resultate, welche bei lange dauernder Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure erzielt wurden. Bei einem Versuche wurde 36 Stunden lang bei 15° behandelt. Sodann wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, das Lignin abzentrifugiert und im Zentrifugenröhrchen zweimal mit hochkonzentrierter Salzsäure gewaschen. Die abfließende Salzsäure löste etwas Lignin mit braunvioletter Farbe, schied das Gelöste jedoch bei 48stündigem Stehen

wenigstens zum Teil wieder aus. Auch in Alkohol war etwas Lignin löslich. Über diese Verhältnisse haben die Autoren eine Tabelle zusammengestellt, welche sich auf 2 Parallelversuche mit je 5 g Holz bezieht.

Tabelle 48.

	Lignin 1 g	Lignin 2 g
Ligninrückstand nach zweimaliger Behandlung mit Salzsäure in der Zentrifuge . . . . .	1,3195	1,3693
Alkohollösliches Lignin . . . . .	0,0511	—
Lignin, ausgefallen nach der zweiten Behandlung mit Salzsäure . . . . .	0,0166	0,0174
Gesamtmenge des Lignins . . . . .	1,3872	1,3867
desgl. in % des Holzgewichtes . . . . .	27,74	27,73

Beim Weiterbehandeln von je 1 g der Lignine 1 und 2 unter ähnlichen Bedingungen wurden die Beobachtungen gemacht, welche sich in der nachstehenden Tabelle der Autoren finden.

Tabelle 49.

	Lignin 1 g	Lignin 2 g
Ligninrückstand nach der Behandlung mit Salzsäure . . . . .	0,8848	0,9068
Ligninmenge in Lösung gegangen . . . . .	0,1152	0,0932
desgl. in % des Ligningewichtes . . . . .	11,52	9,32
Ausgefallene Menge Lignin aus der Salzsäurelösung . . . . .	0,0159	0,0210
Zucker in der Lösung . . . . .	(0,008)	—
Pentosen in der Salzsäure (alkoholunlöslicher, dunkler Niederschlag mit Phoroglucin) . . . . .	—	(0,0056)
Verdampfungsrückstand der Salzsäurelösung (nach der Furfuroldestillation) . . . . .	—	0,0551
Summe des Wiedergefundenen . . . . .	—	0,0817

Beide Ligninpräparate lieferten bei der Furfuroldestillation mit 12%iger Salzsäure nach TOLLENS nicht unbeträchtliche Mengen von Phlorogluciden, die jedoch völlig löslich in Alkohol waren.

Ganz ähnliche Verhältnisse ergaben sich, als bei der Herstellung des Lignins die hochkonzentrierte Salzsäure 48 Stunden lang bei Zimmer-temperatur einwirken konnte. Bei der Hydrolyse eines solchen Ligninpräparates wurden etwa 2% des Lignins als Zucker erhalten; in einem anderen Falle nur 0,7%. Auch technisches Lignin verhielt sich so, wie eben beschrieben. Insbesondere lieferte dieses Lignin, der Rückstand von der technisch geübten Verzuckerung des Holzes, nur ein in Alkohol lösliches Phloroglucid, wobei aber weder in der Lösung noch im Destillat Methylfurool nachgewiesen werden konnte. Man könnte aus diesen Beobachtungen beinahe den bei der betreffenden Holzverzuckerung eingehaltenen Prozeß rekonstruieren, zumindest läßt sich behaupten,

daß hierbei das Holz stundenlang mit starker Salzsäure in Berührung gewesen war.

Mit den Resultaten von HÄGGLUND stimmen auch die Ergebnisse von Versuchen überein, welche von mir und L. BETTELHEIM angestellt wurden. Es wurde gefunden, daß Phenollignin unter den Bedingungen der Furfuroldestillation von TOLLENS zu etwa 40% in Lösung ging. Die erhaltene Menge an Phloroglucid ließ dabei auf 1—2% Pentosan schließen. Der Rückstand hatte außer 40% seines Gewichtes auch  $\frac{2}{3}$  seines Methoxylgehaltes eingebüßt; seine Methoxylzahl betrug etwa 4%.

Nach Angabe von A. FRIEDRICH und J. DIWALD<sup>1)</sup> geht ihr „Primärlignin“ bei der Behandlung mit Salzsäure in ein Präparat ähnlich dem WILLSTÄTTER-Lignin über. Der Kohlenstoffgehalt des Ausgangsmaterials steigt hierbei etwas, der Wasserstoffgehalt sinkt etwas, der Methoxylgehalt fällt im Mittel von 20,9 auf 16,6%.

#### b) Hydrolyse in alkalischer Lösung.

Die Hydrolyse ligninhaltiger Materialien in stark alkalischer Lösung wird bei der Herstellung des Natronzellstoffes technisch durchgeführt. Auch wurden verschiedene Lignine der Einwirkung starker Alkalien unterworfen. Hierauf wird noch eingegangen. Die Hydrolyse mit Erdalkalien wird beim Strohaufschluß gelegentlich gehandhabt. Mit der Einwirkung von Erdalkalien auf Lignine hat sich die Forschung bisher nur wenig beschäftigt. Die einzige größere Untersuchung in dieser Richtung stammt von M. HÖNIG und W. FUCHS<sup>2)</sup>; sie sei zunächst besprochen.

Bei der Einwirkung von Barytwasser auf die Bariumsalze der Ligninsulfonsäuren läßt sich eine Zerlegung oder Spaltung der Ligninsulfonsäuren erzielen. Hierbei entsteht eine Substanz, welche in baryt-alkalischer Lösung bleibt, sowie ein in Barytwasser und Wasser unlöslicher Stoff. Es ist nun bedeutungsvoll, daß aus den verschiedenen analytisch unterscheidbaren Fraktionen der Ligninsulfonsäure ein und dieselbe barytlösliche Substanz erhalten wurde. Ihre Menge war zwar bei den einzelnen Fraktionen verschieden, ihre quantitative Zusammensetzung war jedoch bei allen Fraktionen durchaus die gleiche.

Zur Durchführung der Spaltung wurden die Bariumsalze der Ligninsulfonsäuren zunächst in möglichst wenig Wasser gelöst. Sodann wurde für je 10 g Salz 100 ccm Barytwasser hinzugefügt; es entsteht hierbei schon in der Kälte ein Niederschlag. Die Mischung wird schließlich entweder 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt oder 4—6 Stunden gekocht. Nach Ablauf dieser Zeit läßt man erkalten und filtriert. Der hinterbleibende Niederschlag wird auf dem Filter gut ausgewaschen,

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> M. 41, 215 (1920).

sodann in eine Schale gespült, mit verdünnter Salzsäure übergossen und neuerlich aufs Filter gebracht. Dem Niederschlage ist stets kristallisiertes Bariumsulfid beigemischt. Eigenschaften und quantitative Zusammensetzung dieser Niederschläge waren von Fall zu Fall etwas verschieden. Zum Teile waren sie löslich in Kalilauge. Alle waren durch alkalische Permanganatlösung leicht oxydierbar; in der Kalischmelze lieferten sie in mäßiger Ausbeute Protokatechusäure.

Ergebnisreicher gestaltete sich die Untersuchung der barytalkalischen Lösung. Diese wurde zunächst auf dem kochenden Wasserbade mit Kohlensäure gesättigt und filtriert. Die vom überschüssigen Baryt befreite Lösung roch angenehm nach Vanillin. Sie wurde zweimal zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und neuerdings filtriert. Schließlich wurde der Trockenrückstand im Vakuum bei 100° getrocknet. Das Präparat, ein hellgelbes Pulver, löste sich leicht und fast völlig in Wasser; die wässrige Lösung gibt mit Schwermetallen, Alkaloidsalzen und Leimlösung Fällungen. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht auch schon durch Spuren der Substanz eine tiefrote Färbung, die beim Verdünnen mit viel Wasser als schwache Rosafärbung bestehen bleibt. Eisenchlorid erzeugt eine grünlichgraue Fällung; häufig, wie seither gefunden wurde, allerdings nur eine tiefbraunrote Färbung. Bromwasser und Schwefelammon rufen keine Fällungen hervor, wohl aber Formaldehyd und Salzsäure. Die Lösungen schmecken adstringierend, ganz wie dies für Gerbstoffe charakteristisch ist; etwa 70% der gelösten Substanz wird von Hautpulver aufgenommen, wenn man die mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzte und filtrierte Lösung der freien Säure in der üblichen Weise durch Hautpulver durchsaugt. Bei der Kalischmelze entsteht in guter Ausbeute Protokatechusäure und daneben nur eine geringe Menge wasserunlöslicher amorpher Produkte. Die Analyse lieferte folgende Zahlen: 37,4% C, 5,3% H, 5,9% S, 22,7% Ba und 5,8% OCH<sub>3</sub>. Diese Zahlen sind Mittelwerte aus 3 gut stimmenden Analysen der aus 3 Fraktionen der Ligninsulfonsäuren erhaltenen Präparate. Dem Salze scheint eine Säure der empirischen Formel C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>10</sub>S zugrunde zu liegen. Diese Formel gestattet auch die Schreibweise C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)(COOH)(SO<sub>3</sub>H). Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe ist sehr wahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß das Präparat doppelt so viel Barium enthält als Ligninsulfonsäure; der Gehalt an Barium konnte auch durch Einleiten von Kohlensäure nicht herabgesetzt werden. Der Wasserstoffgehalt dürfte zu hoch gefunden worden sein. Die Substanz ist schwefelhaltig, verhält sich jedoch im übrigen wie eine Gerbsäure der Katechugruppe.

Bei der Kalischmelze des unlöslichen Stoffes entstand außer Protokatechusäure auch Essigsäure, wie sich bei einer nicht publizierten

Untersuchung ergab. Die Menge derselben betrug etwa 5%; ihre Bestimmung gestaltete sich wie folgt. Mehrere Schmelzen wurden vereinigt in phosphorsaurer Lösung mit Wasserdampf destilliert; das Destillat wurde mit Barytwasser neutralisiert und sodann nach Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbade eingeengt. Die konzentrierte Lösung wurde filtriert. Das Filtrat hinterließ beim Eindampfen reines kristallisiertes essigsäures Barium, welches durch die Analyse sowie durch die Reaktionen der Essigsäure erkannt wurde.

Die Ausbeuten an dem Salze der gerbstoffähnlichen Verbindung waren von Fraktion zu Fraktion wechselnd; im Mittel betragen sie ca. 33%. Ein dem löslichen Bariumsalze sehr ähnliches Präparat wurde auch von DORÉE und HALL<sup>1)</sup> aus der Ligninsulfonsäure des Aufschlusses von CROSS und ENGELSTADT gewonnen.

Bei nicht veröffentlichten Untersuchungen, welche im Hinblick auf technische Ziele angestellt wurden und deren Resultate zum Teil in Patentschriften niedergelegt sind, ergaben sich folgende in wissenschaftlicher Hinsicht bemerkenswerte Momente. Die in den Sulfita-blaugen vorhandenen Ligninsulfonsäuren verhalten sich in ihrer Gesamtheit bei der Einwirkung von gelöschtem Kalk so, wie die isolierten Säuren gegen Baryt. Der hydrolytische Vorgang, der sich bei den besprochenen Versuchen unter dem Einflusse kochenden Barytwassers abspielte, wird weder durch kohlen-sauren Kalk noch auch durch gelöschten Kalk in der Kälte bewirkt. Wohl werden auf Zusatz von gelöschtem Kalk organische Stoffe aus der Lauge ausgefällt; wenn man aber das Reaktionsgemisch in der Kälte mit Kohlensäure sättigt, hernach auf dem Wasserbade erhitzt und schließlich filtriert, so zeigen die in der Lösung enthaltenen Substanzen keine wesentliche Abnahme ihrer Menge und keine wesentliche Zunahme ihres Kalkgehaltes. Arbeitet man jedoch mit gelöschtem Kalk in der Hitze, so treten Kalksalze auf, welche durch ihren stark erhöhten Kalkgehalt sowie ihre sonstigen Eigenschaften dem besprochenen Barytsalze gleichen. Um diese löslichen Kalksalze, oder dieses lösliche Kalksalz, in guter Ausbeute zu erhalten, ist jedoch die genaue Einhaltung besonderer Arbeitsbedingungen nötig. Das Auftreten unlöslicher Substanzen bei der Kochung mit Erdalkalien scheint nämlich wenigstens zum Teil auf sekundären Prozessen zu beruhen. Durch reichlichen Zusatz von Kalk kann sehr viel organische Substanz aus der Lauge ausgefällt werden; andererseits tritt bei ungenügendem Gehalt an Kalk jene Umwandlung, welche von den Ligninsulfonsäuren zu der Gerbsäure führt, nicht ein. Es zeigte sich, daß man im allgemeinen gute Resultate erzielt, wenn man 1% vom Gewichte der neutralisierten Lauge für die Kochung anwendet und eine Stunde lang kocht.

<sup>1)</sup> Soc. Ind. 43, 257 (1924).

Beim Arbeiten mit Lösungen von dialysiertem ligninsulfonsaurem Kalk hat man zur Durchführung der Hydrolyse ebensoviel Kalk anzuwenden, als die der Hydrolyse unterworfenen Kalksalze bereits enthalten. Man erhält dann in einer Ausbeute von etwa 50% ein Salz, welches dem Barytsalz ziemlich gut entspricht. Etwas mehr als die Hälfte der vorhandenen organischen Substanz fällt jedoch beim Verköchen unlöslich aus. Wenn man den Kalkgehalt der gekochten Lösung steigert, so steigt auch die Menge des Niederschlages an. Dadurch sinkt natürlich die Ausbeute an gelöster Substanz; aber nicht nur die Menge, sondern auch die Zusammensetzung des löslichen Kalksalzes ändert sich, und man erhält ein Präparat in der Lösung, welches auf 1 Atom Schwefel ziemlich genau 1,5 Atome Calcium enthält. Man scheint also durch Steigerung des Kalkzusatzes die Hydrolyse weiter treiben zu können, wobei jedoch die Ausbeute an löslicher Substanz leidet.

Das wesentliche Ergebnis der Kochung von Ligninsulfonsäuren mit Erdalkalien ist aber jedenfalls eine Hydrolyse. In den ursprünglichen Ligninsulfonsäuren scheint die Sulfonsäuregruppe die einzige Gruppe zu sein, welche der Salzbildung fähig ist. Wenn man Salze der Ligninsulfonsäure mit kohlen-saurem Kalk oder mit Kalkwasser in der Kälte behandelt, so bleibt bei geeigneter Aufarbeitung nur so viel Metall an die Ligninsulfonsäuren gebunden, als ihrem Gehalte an Sulfonsäuregruppen entspricht. Auf 1 Atom Schwefel findet man also bei der Analyse 0,5 Atome Erdalkalimetall; meistens sogar etwas weniger. Durch das Erhitzen mit Erdalkalien wird jedoch die Zahl der sauren Gruppen im Molekül der Ligninsulfonsäuren erhöht, man erhält Salze, in denen auf 1 Atom Schwefel 1 Atom Erdalkalimetall kommt, ja, man kann auch Salze erhalten, welche noch mehr Metall enthalten, als diesem Verhältnis entspricht. Dieses Auftreten neuer saurer Gruppen beim Kochen mit Kalk kann nur durch die Annahme eines hydrolytischen Prozesses erklärt werden. Die Bildung eines unlöslichen Niederschlages bei dem Vorgange ließe vermuten, daß dieser hydrolytische Prozeß mit Spaltung eines ursprünglichen Ligninsulfonsäuremoleküls in zwei annähernd gleiche Teile verbunden sei. Allein da die Mitwirkung sekundärer Prozesse bei der Entstehung des unlöslichen Niederschlages sehr wahrscheinlich ist, hat die Annahme einer Spaltung noch nicht genügende Beweise für sich.

Im Zusammenhang mit den besprochenen Erscheinungen steht wohl auch eine Beobachtung KLASONS<sup>1)</sup>. Holz, welches mit Kalkwasser vorbehandelt war, ließ sich nicht mehr durch die Sulfitkochung aufschließen.

Einen schärferen Eingriff in das Gefüge der Lignine erzielt man beim Arbeiten mit Alkalien. Besonders empfindlich scheint das Präparat

<sup>1)</sup> HÖNIG-Festschrift S. 15 (1923).

von A. FRIEDRICH und J. DIWALD<sup>1)</sup> zu sein. Dieses Präparat hat nach den Autoren die Formel  $C_{34}H_{33}O_9(OCH_3)_5$ ; wenn man das Holz mit warmer Natronlauge vorbehandelt, erhält man ein Präparat der Formel  $C_{34}H_{33}O_9(OCH_3)_4$ ; wenn man das Präparat unter mäßigem Erwärmen in 2 n-Natronlauge löst und 2 Stunden sich selbst überläßt, so erhält man ein Präparat der Formel  $C_{34}H_{35}O_{11}(OCH_3)_3$ . Zwei Methoxygruppen haften also im besprochenen Präparat besonders lose; diese lassen sich zum Unterschied von anderen Ligninpräparaten schon durch Natronlauge abspalten.

Bei der Erhitzung ligninhaltiger Materialien mit Alkali in wässriger Lösung geht Lignin in Form amorpher, dunkler Substanzen von saurem Charakter in die alkalische Flüssigkeit. Dieser Prozeß spielt, wie bereits erwähnt, in der Cellulosefabrikation eine wichtige Rolle und dient auch zur Isolierung des genuinen Lignins in Form von Ligninsäuren. Was die Ligninpräparate der Literatur betrifft, so sind Alkalilignin, Phenollignin und Ligninsulfonsäure in kalter verdünnter Lauge leicht löslich, das Salzsäurelignin jedoch nicht. Um auch dieses Ligninpräparat in Lösung überzuführen, muß es mit wässrigem Alkali auf höhere Temperatur und unter Druck erhitzt werden. Hierüber ist im Abschnitt über Methylierung einiges Nähere mitgeteilt. Ergänzend sei noch bemerkt, daß HÄGGLUND Salzsäurelignin bei 100° 2 Stunden lang mit Natronlauge von 10% behandelte, wobei nur 15,2% in Lösung gingen; bei 3stündiger Behandlung mit Natronlauge von 5% bei 170° konnten jedoch 97,8% in Lösung gebracht werden.

Wenn man Salzsäurelignin bei Gegenwart von Wasser und Abwesenheit von Sauerstoff in schwächer oder stärker alkalischen Flüssigkeiten erhitzt, so tritt, wie F. FISCHER und H. SCHRADER<sup>2)</sup> gezeigt haben, ein weitergehender Abbau ein. Bei ihren vergleichenden Untersuchungen haben F. FISCHER und seine Mitarbeiter auch Cellulose, Holz, Kohle und andere Materialien der Druckerhitzung unterworfen. Ihre Resultate sind im weitesten Umfange von Interesse, soweit theoretische Auffassungen über das Lignin in Frage kommen. Die Behandlung dieser Auffassungen soll jedoch erst im 11. Kapitel erfolgen. Im vorliegenden Zusammenhang wird daher auf die Ergebnisse der vergleichenden Untersuchungen nur so weit eingegangen, als sie von den Autoren in Form kompendiöser Tabellen niedergelegt wurden.

Sämtliche Versuche wurden im Autoklaven angestellt, wobei zunächst 30 g Substanz verarbeitet wurden. Als Apparat diente ein Hochdruckautoklav, der in einem elektrisch geheizten Ofen erhitzt wurde. Die Versuche wurden entweder bei 200 oder bei 300° durchgeführt; ihre Dauer betrug stets 3 Stunden.

<sup>1)</sup> M. 46, 31 (1925).

<sup>2)</sup> Abh. Kohle 5, 332 (1922).



Die Substanzen wurden zunächst mit 50 ccm Wasser und 10 g Bariumcarbonat erhitzt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle von FISCHER und SCHRADER enthalten.

Tabelle 50.

Stoff	Temp.	Gasmenge 1	davon CO <sub>2</sub>	Farbe der wässr. Lsg.	Gelöstes Ba als Ba CO <sub>3</sub>	Org. Rückstand
Lignin . .	200 <sup>o</sup>	0,25	0,18	nicht gefbt.	gering	26,8 g
„	300 <sup>o</sup>	1,20	1,13	tintenblau	0,64 g	23,1 g
Cellulose .	200 <sup>o</sup>	0,02	—	hellbraun	0,3 g	25,6 g
„	300 <sup>o</sup>	3,00	2,41	tintenblau	0,25 g	6,9 g
Sulfitlauge	300 <sup>o</sup>	1,50	0,70	braun	—	11,4 g

Wie man sieht, liefert das Lignin als Hauptmenge der Druckerhitzung einen organischen Rückstand; dieser besteht aus kohleartigen schwarzen Stoffen. Qualitativ ähnlich verhält sich Sulfitlauge. Cellulose unterscheidet sich besonders bei dem bei 300<sup>o</sup> angestellten Versuche, wie aus der Tabelle hervorgeht, sehr von Lignin.

Es wurden weiters die Druckerhitzungen mit Alkalilauge vorgenommen. Hierbei entstand Gas, welches abgelassen wurde, eine mehr oder weniger dunkle Lösung, welche Substanzen von saurem Charakter enthielt, sowie ein unlöslicher Rückstand. Die Resultate sind der nachstehenden Tabelle der Autoren zu entnehmen.

Tabelle 51.

Nr.	Stoff	Alkali	Temp.	Gas- menge ccm	davon CO <sub>2</sub>	Rück- stand bzw. ausge- schie- d. feste Stoffe g	Säuren aus der alkal. Lsg.			
							b. An- säuern ausge- fallen g	m. Wasserd. in ccm Summe	flüchtig $\frac{n}{1}$ NaOH davon HCOOH	Ausge- äthert g
1	Lignin	KOH	200 <sup>o</sup>	5	—	0,8	24,2	8,2	0,9	0,3
2	„	„	300 <sup>o</sup>	250	52	25,0	1,3	15,6	5,6	0,6
3	„	NaOH	300 <sup>o</sup>	160	10	13,8	3,2	16,0	16,3	0,8
4	Cellulose	KOH	200 <sup>o</sup>	5	—	10,8	0,74		49,4	1,6
5	„	„	300 <sup>o</sup>	1245	331	3,0	1,0	20,6	viel	1,0
6	„	NaOH	300 <sup>o</sup>	1810	1412	0,6	1,1		38,0	3,3

Die verwendete Natronlauge war 5-normal, die verwendete Kalilauge nur 4,1-normal.

Unter den Produkten der Tabelle ragen die beim Ansäuern ausgefallenen mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren ihrer Menge nach besonders bei Versuch 1 hervor. Bei Versuch 2 und 3 gilt dasselbe für die unlöslich gebliebenen Stoffe. Bei beiden Substanzen handelt es sich um Stoffe von Humincharakter; die Autoren bezeichnen die in Alkali löslichen Teile als Huminsäuren, die in Alkali unlöslichen als Huminstoffe. Sie haben die Elementarzusammensetzung dieser durch Alkali-

behandlung aus Lignin erhältlichen Substanzen ermittelt und in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 52.

Stoff	Darstellungs- temperatur	% C	% H	% OCH <sub>3</sub>
Lignin . . . . .	—	62,7	5,2	14,0
Alkalilösliche Huminsäuren	200 <sup>o</sup>	69,6	5,0	14,0
„ „ „ „	300 <sup>o</sup>	68,2	3,9	0,4
Alkaliunlösliche Huminstoffe	300 <sup>o</sup>	70,6	3,2	0,7

In den alkalischen Aufschlußlösungen war stets auch Methylalkohol nachzuweisen. Die Menge desselben war in dem Versuche bei 200<sup>o</sup> nur gering, dagegen in dem Versuche bei 300<sup>o</sup> sehr beträchtlich, und unter den Bedingungen der Druckerhitzung bei der zuletztgenannten Temperatur findet in der Tat eine praktisch völlige Entmethylierung des Lignins statt.

Im übrigen läßt sich zusammenfassend sagen, daß Lignin nach WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER beim Erhitzen mit 4 n-Kalilauge unter Druck bei 200<sup>o</sup> in alkalilösliche Huminsäuren übergeführt wird, ohne daß bei diesem Vorgange erhebliche Mengen anderer Produkte entstehen. Werden Lösungen von der alkalischen Druckerhitzung bei 200<sup>o</sup> auf 300<sup>o</sup> erhitzt, so scheiden sich schwarzbraune bis schwarze alkaliunlösliche Produkte aus, deren Menge jedoch geringer war, wenn die Konzentration der Lauge erhöht wurde. Diese Resultate sind, besonders wenn man sie an und für sich betrachtet, etwas mager, und es mußte wünschenswert erscheinen, die Methode der Druckerhitzung zu größerer Leistungsfähigkeit auszubauen. Die größere Leistungsfähigkeit aber mußte in der Richtung liegen, daß aus den wenig definierten, amorphen Säuren — „Ligninsäuren“, „Huminsäuren“ — durch geeignete Modifikation der Arbeitsweise besser zu kennzeichnende Substanzen, chemische Individuen, erhalten wurden. Dies gelang durch Anwendung konzentrierter Laugen, zum Teil auch durch Verlängerung ihrer Einwirkungsdauer.

F. FISCHER und H. TROPSCH<sup>1)</sup> erhitzen in Fortführung ihrer Versuche in dieser Richtung 250 g Lignin von bekanntem Wasser- und Aschengehalte in einem 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Liter fassenden Schüttelautoklaven 3 Stunden lang mit 1250 ccm 10 n-Kalilauge auf 300<sup>o</sup>. Bei dem Vorgange bildeten sich insgesamt 45 Liter brennbares Gas. Die Aufarbeitung des hinterbleibenden Reaktionsgemisches, welches aus einer dunkelbraunen Lösung und einer unlöslichen schwarzen Masse bestand, ist aus der nachfolgenden Übersicht zu ersehen.

<sup>1)</sup> Abh. Kohle 6, 271 (1923).

a) *Alkalisches Reaktionsgemisch.*

1. Mit Wasserdampf destilliert. Übergeht ein . . . Öl, terpentinartig riechend, siedend von 80—270° mit Hinterlassung eines Rückstandes; Analyse: 74,0% C, 11,6% H. Im Destillat außerdem  
Methylalkohol.
2. Der alkalische Destillationsrückstand wird zentrifugiert und filtriert  
dunkelbraune Masse als  
Rückstand.
3. Das Filtrat wird mit Äther extrahiert . . . im Äther nur Spuren Substanz.
4. Das Filtrat vom Ätherauszug wird mit Schwefelsäure angesäuert.

b) *Angesäuerte Flüssigkeit.*

5. Die Mischung wird filtriert. Am Filter . . . Huminsäuren; grauschwarzes Pulver, etwa zur Hälfte in Äther löslich. Der ätherlösliche Anteil in Benzol nur teilweise löslich.
6. Das saure Filtrat wird unter Einleiten von Wasserdampf eingeengt. Übergehen . . . Ameisensäure, Essigsäure.
7. Der Destillationsrückstand wird mit Äther extrahiert. Aus dem Äther scheiden sich Kristalle ab. . . Adipinsäure, identifiziert durch F. P. 149—150°, Analyse, Titration, Mischschmelzpunkt mit Adipinsäure.
8. Der Ätherextrakt scheidet nach 6 monatlichem Stehen weitere Mengen Adipinsäure ab. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers zeigt keine Neigung zum Kristallisieren. . . Phenole u. Phenolcarbonsäuren mit intensiver Eisenchloridreaktion; leicht wieder in huminsäureartige Körper übergehend. Beim Erhitzen über 100° verwandelt sich der Extrakt in eine ätherunlösliche feste Masse, die in Natronlauge mit dunkelbrauner Farbe löslich ist.

Unter den Resultaten dieses Versuches verdient besondere Hervorhebung der mit Sicherheit erbrachte Nachweis der Adipinsäure, welche damit zum ersten Male als Spaltungsprodukt aus Lignin erhalten wurde. Adipinsäure ist bekanntlich die zweibasische gesättigte Säure mit 6 Kohlenstoffatomen; sie hat demnach die Formel  $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$ .

Interessant ist, daß eine 5stündige Druckerhitzung mit 10 n-Natronlauge bei 250° nicht die gleichen Resultate ergab, vielmehr einige Unterschiede zeigte. Bei der Wasserdampfdestillation trat kein Öl auf, und die anfallenden Huminsäuren waren fast unlöslich in Äther. Vor allem aber wurde keine Adipinsäure gefunden, an ihrer Stelle traten Oxalsäure und Bernsteinsäure auf. Unter den Phenolcarbonsäuren verriet sich Protokatechusäure durch ihre Eisenchloridreaktion. Das bei dem Versuche mit Natronlauge entweichende Gas wurde analysiert. Seine Menge betrug 12 Liter, und es enthielt 4,4%  $\text{CO}_2$ , 0,6%  $\text{O}_2$ , 0,3%  $\text{CO}$ , 85,8%  $\text{H}_2$ , 8,9%  $\text{N}_2$ .

Über die Ausbeuten bei den geschilderten 2 Versuchen gibt die nachfolgende Tabelle Aufschluß.

Tabelle 53.

Produkt	Versuch	
	Kalilauge	mit 10n-Natronlauge
Kohlensäure . . . . .	—	16,9
Terpenartiges Öl . . . . .	0,6	—
Alkaliunlösliches Reaktionsprodukt . . . . .	7,7	16,2
Huminsäuren . . . . .	38,6	40,4
Flüchtige Säuren . . . . .	8,9	8,4
Produkte unlöslich in Wasser und Äther . . . . .	10,1	11,6
	(darunter Phenolcarbonsäuren)	(darunter Phenolcarbonsäuren und Bernsteinsäure)
Adipinsäure . . . . .	1,2	—
Oxalsäure . . . . .	—	3,7

Die Zahlen bedeuten Prozente des wasser- und aschefreien Ausgangsmaterials.

Unter den geschilderten Arbeitsbedingungen der Druckerhitzung kommt es offenbar zu einem Abbau hochmolekularer Produkte. Infolgedessen treten wohldefinierte Abbauprodukte auf; die Bildung von Adipinsäure einerseits, von Bernstein- und Oxalsäure andererseits steht da wohl in einem gewissen Zusammenhang. Auch die Aufhellung dunkler Lösungen durch die Druckerhitzung, die freilich noch wirksamer bei der Druckoxydation erfolgt, ist in diesem Zusammenhang hervorzuheben. Weiters wird bei der Druckerhitzung auch Kohlensäure aus Carbonsäuren abgespalten, ein Vorgang, der auch sonst unter dem Zusammenwirken von erhöhter Temperatur und alkalischem Medium bekannt ist. Diese Entcarboxylierung kann Verluste durch Auftreten von Kohlenwasserstoffen zur Folge haben. Andererseits wäre es für die Beherrschung der Vorgänge bei der Druckerhitzung wichtig, die Zersetzungstemperatur der verschiedenen carbonsauren Salze in ihrer Aufeinanderfolge zu kennen. Über diese Dinge wissen wir jedoch noch so gut wie nichts.

Für unsere Einsicht in den Mechanismus der verschiedenen Umwandlungen, welche das Lignin bei höherer Temperatur und höherem Druck im alkalischen Medium erleidet, ist auch folgender Versuch nicht unwichtig. Die organischen Natriumsalze, welche durch Druckoxydation von 100 g wasser- und aschefreiem Lignin in Gegenwart von Sodalösung bei 200° erhalten wurden, lieferten bei der Druckerhitzung auf 400° folgende Produkte<sup>1)</sup>:

Gase	Öl	flüchtige Säuren	davon Benzoessäure	Huminsäure	Isophthal-säure	ausätherbare Säuren
3,4	1,6	0,17 Äquivalente	0,7 g	2,0 g	1,8 g	1,1 g

<sup>1)</sup> F. FISCHER, H. SCHRADER u. W. TREIBS, Abh. Kohle 5, 311 (1922).

Es sei noch erwähnt, daß aus Cellulose bei der Druckerhitzung außer anderen Fettsäuren auch Furan entstand, was auf das Auftreten von Furancarbonsäuren während des Prozesses hindeutet. Aus Lignin entstand außer Benzoesäure und Isophthalsäure vermutlich auch Mellithsäure, dagegen kein Furan. Das Furan war durch die Grünfärbung erkannt worden, welche seine Dämpfe bei Wasserbadtemperatur auf einem Fichtenspane hervorriefen. Der entsprechende Anteil der Ausbeute, welche bei der Druckerhitzung des Lignins erhalten wurde, erzeugte unter denselben Bedingungen auf dem Fichtenspane eine carminrote Färbung, aus der MARCUSSEN auf Pyrrol schließt.

E. HÄGGLUND<sup>1)</sup> hat die Druckerhitzung von Alkalilignin aus Schwarzlauge studiert. Er brachte in einem Hochdruckautoklaven sein Präparat mit Natronlauge verschiedener Konzentration zusammen und erhitzte eine Stunde lang auf 350°. Die Aufarbeitung ergab neben reichlichen Mengen Kohle und Pech geringere Mengen von Essigsäure, Methylalkohol sowie etwas Ameisensäure.

## 2. Kalischmelze.

Nach älteren Untersuchungen von ERDMANN und von LANGE wurde neuerdings die Kalischmelze von Ligninpräparaten von KLASON<sup>2)</sup> und von HÄGGLUND<sup>3)</sup> durchgeführt. Hierbei wurde Protokatechusäure qualitativ nachgewiesen. Genauere quantitative Untersuchungen sind jedoch jüngeren Datums.

Wenn man die Kalischmelzen unterhalb 200° vornimmt, erhält man übrigens kaum aromatische Produkte. HÄGGLUND schmolz Lignin WILLSTÄTTER 1 $\frac{1}{2}$  Stunden lang bei 185° mit Kali. Hierbei entstanden in einer Menge von 48% des Lignins alkohollösliche Ligninsäuren. Die alkoholischen Lösungen derselben waren nur teilweise durch Äther fällbar. Der fällbare Teil enthielt 67,2% C, 3,5% H, der nichtfällbare Teil 63,7% C, 4,2% H.

Wenn man die Kalischmelzen bei höheren Temperaturen vornimmt, so entstehen in beträchtlicher Ausbeute aromatische Substanzen. Insbesondere treten die bereits erwähnte Protokatechusäure, ferner Brenzkatechin und endlich auch Vanillinsäure als Produkte der Verschmelzung auf. Da von diesen Verbindungen in diesem Abschnitt noch häufig die Rede sein wird, seien ihre Merkmale in der nachstehenden Tabelle 54 zusammengefaßt.

Die Kalischmelze von Salzsäurelignin ist von E. HEUSER und A. WINSVOLD<sup>4)</sup> studiert worden. Hierbei wurde Lignin mit seinem 10-fachen Gewicht an Kali und seinem 2—3fachen Gewicht an Wasser

<sup>1)</sup> Ark. f. Kemi 7, Nr. 8, 15 (1918); C. 1919, III, 186.

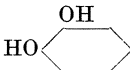
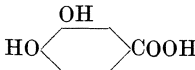
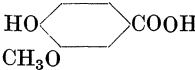
<sup>2)</sup> B. 53, 706 (1920).

<sup>3)</sup> Ark. f. Kemi 7, 15 (1918); C. 1919, III, 186.

<sup>4)</sup> B. 56, 902 (1923).

bei Temperaturen von 240—290°  $\frac{1}{2}$  Stunde bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden verschmolzen. Auf das Ergebnis der Schmelze ist nach den Resultaten der Autoren sowohl das Tiegelmateriale als auch die Atmosphäre, in der die Schmelze vorgenommen wird, von Einfluß. Arbeitet man im Nickeltiegel sowie bei Zutritt von Luft, so erhält man reichliche Mengen Protokatechusäure, erhebliche Mengen von Oxalsäure und wenig Brenzkatechin. Arbeitet man im Nickeltiegel in einer Wasserstoffatmosphäre, so erhält man neben Protokatechusäure, deren Menge überwiegt, etwas mehr Brenzkatechin und so gut wie keine Oxalsäure; ähnlich wirkt auch eine Stickstoffatmosphäre. Arbeitet man jedoch im Eisentiegel, so wird die Ausbeute an aromatischen Substanzen

Tabelle 54.

Verbindung	F. P.	Eisenchloridreaktion	Löslichkeit	Formel
Brenzkatechin . . .	104°	intensiv grün, auf Zusatz von Soda rot auf Zusatz von Natriumacetat violett	l. in Wasser u. kalt. Benzol	
Protokatechusäure .	199°	intensiv grün, auf Zusatz von Soda rot	l. in 50 T. k. Wasser, fast unl. in koch. Benzol	
Vanillinsäure	207°	keine Reaktion; nach Erhitzen m. Salzsäure der Dichte 1,05 auf 150° Reaktion der Protokatechusäure	sehr wenig l. in kalt., leichter in heiß. Wass., fast unl. in koch. Benzöl	

sehr weitgehend zu Gunsten des Brenzkatechins verschoben, man findet fast keine Protokatechusäure und auch keine Oxalsäure. Durch die Steigerung der Ausbeuten an aromatischen Substanzen beim Arbeiten in Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre verrät sich die Wirksamkeit sekundärer oxydierender Einflüsse bei der Schmelze. Die von verschiedenen Autoren erhaltenen hohen Ausbeutezahlen aromatischer Substanzen gewinnen dadurch besondere Bedeutung. Den oxydierenden Einflüssen unterliegt nach den Ergebnissen von HEUSER und WINSVOLD in erster Linie das Brenzkatechin, dessen Bildung sekundär über Protokatechusäure erfolgen dürfte. Man kann von dieser Säure durch Abspaltung von Kohlendioxyd zu dem zweiwertigen Phenol gelangen, und diese Abspaltung wird durch Eisen katalytisch begünstigt. Daß die Entstehung von Brenzkatechin in der Kalischmelze in diesem Sinne gedeutet werden darf, ergibt sich auch aus dem Ergebnis von Versuchen, welche HEUSER und WINSVOLD mit reiner Protokatechusäure anstellten. Bei Kalischmelzen dieser Substanz fanden sie Oxalsäure und Brenz-

katechin; in Gegenwart von Luft bildeten sich 2,5% Brenzkatechin und 20% Oxalsäure, im Wasserstoffstrom entstanden bis zu 19% Brenzkatechin und keine Oxalsäure, und bei Anwendung von Eisen im Wasserstoffstrom konnte die Ausbeute an Brenzkatechin bis auf 26% gesteigert werden.

In allen Fällen entstanden übrigens bei Kalischmelzen von Ligninen auch beträchtliche Mengen hochmolekularer, amorpher Substanzen von dunkler Farbe und saurem Charakter. Diese Substanzen sind in der nachfolgenden Tabelle, welche eine Übersicht der von HEUSER und WINDS-VOLD in einigen Fällen erzielten prozentischen Ausbeuten enthält, als Ligninsäure bezeichnet.

Tabelle 55.

Dauer der Schmelze in Min. bei der charakt. Temperatur	Dauer i. ganz. i. Min.	Äther-extrakt	Protokatechusäure		Brenzkatechin		Oxal-säure	Lignin-säure	Bemerkung
			roh	rein	roh	rein			
75; 240—250°	75	—	15,6	8,8	1,3	—	13,9	29,4	Luft, Nickel-tiegel
35; 240—280°	95	29,2	—	11,1	—	—	14,4	—	„
45; 240—280°	90	—	19,1	—	2,9	—	15,9	29,3	„
65; 240—270°	125	28,2	0,0	0,0	23,1	21,2	20,0	—	Wasserstoff, Eisentiegel
65; 240—295°	70	—	15,7	12,2	3,8	1,0	0,3	25,5	Wasserstoff, Nickel-tiegel
95; 240—285°	190	—	18,7	3,8	9,2	4,4	0,3	38,3	Stickstoff, Nickel-tiegel

Zur Aufarbeitung wurden die Schmelzen in viel Wasser gelöst; in einem Teil dieser verdünnten Lösung wurde die Oxalsäure bestimmt, in der Hauptmenge die Ligninsäuren mittels Schwefelsäure ausgeschieden. Das Filtrat der Ligninsäurefällung wurde wiederholt mit viel Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde mit Benzol behandelt. Dabei ging Brenzkatechin in Lösung, und die zurückbleibende Protokatechusäure wurde zur Reinigung in Wasser gelöst und mit Tierkohle behandelt

Die katalytische Wirkung des Eisentiegels kann auch durch Zugabe von Eisenpulver erzielt werden. Bei der Arbeit in Kohlensäureatmosphäre entsteht nur wenig Oxalsäure; auch wird unter diesen Bedingungen der Abbau verzögert, so daß mehr Ligninsäure zurückbleibt. Das unter normalen Bedingungen abgespaltene Kohlenoxyd ist nach HEUSER und HERRMANN<sup>1)</sup> ein Oxydationsprodukt.

E. HÄGGLUND<sup>2)</sup> fand bei der Kalischmelze von Salzsäurelignin Protokatechusäure, bzw. Brenzkatechin und Ameisensäure. Die Kali-

<sup>1)</sup> Cell. 5, 1 (1924).

<sup>2)</sup> E. HÄGGLUND und C. B. BJÖRKMANN, Bio. Z. 147, 74 (1924).

schmelze wurde auch im Institut von F. FISCHER<sup>1)</sup> studiert. Lignin lieferte hierbei 35,5% huminsäureartige Produkte sowie 14,9% ätherlösliche Substanzen. Unter diesen befand sich Protokatechusäure, ferner auch eine bei 260° noch nicht schmelzende kristallisierte Substanz mit schmutzig grüner, auf Zusatz von Soda rotbrauner Eisenchloridreaktion.

Die Alkalilignine zeigen bei der Kalischmelze ein sehr ähnliches Verhalten<sup>2)</sup>. In quantitativer Hinsicht ergaben sich bei den Strohligニンen je nach der Entstehungsgeschichte des Präparates gewisse Unterschiede. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 56. Ausbeuten bei der Kalischmelze von Alkaliligninen.

	Gewonnen durch		
	kalte Natronlauge	Aufschluß am Rückflußkühler	methylalkoholische Lauge
Protokatechusäure %	6–7,6	7–8	15,3
Phenole % . . . . .	2,2–3,3	0,6–1,5	5

Bei der Kalischmelze von Alkaliligninen aus Schwarzlaugen gewannen B. HOLMBERG und T. WINTZELL<sup>3)</sup> außer Protokatechusäure auch beträchtliche Mengen Essigsäure und außerdem Oxalsäure. Die Essigsäure wurde in Form des Silbersalzes isoliert, die Protokatechusäure wurde in einer Ausbeute von mehr als 20% der Einwage aufgefunden. Die sogenannten  $\alpha$ - und  $\lambda$ -Alkalilignine verhielten sich identisch.

Die Kalischmelze der Ligninsulfonsäure hat mehrfache Bearbeitung gefunden. MELANDER<sup>4)</sup> hat die durch Aussalzen von Sulfitablauge mittels Kochsalz erhaltene Mischung hochmolekularer, in bezug auf die Eigenschaften gleichartiger Ligninsulfonsäuren mit Kali verschmolzen. Diese Mischung, von dem Autor  $\alpha$ -Lignin-S-Säure genannt, lieferte unter wechselnden Bedingungen Vanillinsäure oder Protokatechusäure und Brenzkatechin, daneben Essigsäure und in geringer Menge auch höhere Fettsäuren. Die Ausbeute an Brenzkatechin betrug bis zu 10% der organischen Substanz des Aussalzungsproduktes. Eine eingehende Untersuchung über die Kalischmelze der Ligninsulfonsäuren stammt von M. HÖNIG und W. FUCHS<sup>5)</sup>. Es wurde hierbei mit den einzelnen Fraktionen gearbeitet, welche nach den Vorschriften der Arbeit von M. HÖNIG und J. SPITZER<sup>6)</sup> aus Sulfitablauge zu gewinnen sind. Diese Fraktionen verhielten sich recht gleichartig. Zur Kalischmelze wurden jeweils 2 g Substanz mit 8 g Kali und 8 ccm Wasser verschmolzen. Zunächst wurde festgestellt, bei welcher Temperatur eine völlige Ab-

<sup>1)</sup> F. FISCHER und H. TROPSCH, Abh. Kohle 6, 271 (1923).

<sup>2)</sup> E. BECKMANN, O. LIESCHE und F. LEHMANN, Bio. Z. 139, 491 (1923).

<sup>3)</sup> B. 54, 2417 (1921). <sup>4)</sup> Vgl. C. 1919, I, 863.

<sup>5)</sup> M. 40, 341 (1919). <sup>6)</sup> l. c.



spaltung des Schwefels aus der organischen Bindung zu erzielen sei. Die Resultate dieser Versuchsreihe bringt die nachfolgende Tabelle 57.

Tabelle 57. Abspaltung von Schwefel bei der Kalischmelze von Ligninsulfonsäuren.

Temperatur	135—140	160—170	200	240—250	300°
Abgespaltener Schwefel in % des Gesamtschwefels	ca 3	35	59	70	90

Hernach wurden eine Reihe von Schmelzen zwischen 250 und 300° durchgeführt, indem im Nickeltiegel 8 g festes Kali und 8 ccm Wasser auf 240—250° erhitzt, sodann 2 g Substanz unter stetem Rühren in kleinen Portionen eingetragen, hernach die Temperatur allmählich auf 300° gesteigert und die Schmelze bei dieser Temperatur nicht länger als 10 Minuten erhalten wurde. Zur Aufarbeitung wurden die in Wasser gelösten Schmelzen angesäuert, wobei amorphe Säuren ausfielen. Das Filtrat von diesen Säuren wurde erschöpfend mit Äther extrahiert; der Ätherrückstand ergab beim Behandeln mit Benzol rohe Protokatechusäure, welche durch Umkristallisieren aus Wasser bei Gegenwart von etwas Tierkohle mühelos gereinigt werden konnte. Ein Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat von KAHLBAUM ergab keine Depression. Das mit Äther erschöpfend extrahierte Filtrat von der Fällung der amorphen Säuren schied beim Eindampfen noch weitere Mengen organischer, amorpher Säuren ab. Was die Ausbeuten betrifft, so betrug die Menge der beim Ansäuern der Schmelzen ausfallenden amorphen Substanzen etwa ein Drittel des Ausgangsmaterials. Die Menge der Protokatechusäure betrug bei den einzelnen Fraktionen 13—19% der Ligninsubstanz; bei dieser Berechnung ist also die in dem Ausgangsmaterial enthaltene schweflige Säure sowie das vorhandene Barium in Abzug gebracht. Insgesamt wurden bei der Aufarbeitung etwa 80% der organischen Substanz des Schmelzgutes wiedergefunden.

Diese Ergebnisse finden ihre Bestätigung auch in den Angaben von E. HEUSER und A. WINDSVOLD<sup>1)</sup>; von ihnen wurden insbesondere beim Arbeiten im Nickeltiegel unter Wasserstoffatmosphäre aus Ligninsulfonsäure 16,0% rohe, 12,4% reine Protokatechusäure, 8,8% rohes, 4,4% reines Brenzkatechin und wenig Oxalsäure erhalten; daneben fanden sie 31,2% Ligninsäure.

Mehrfach ist auch die Kalischmelze des Holzes sowie die der Cellulose vergleichsweise bearbeitet worden. Aus Cellulose haben bei den neueren Untersuchungen aromatische Substanzen fast nie isoliert werden können. Hierbei wurde meist nur viel Oxalsäure, daneben Essigsäure und Ameisensäure gefunden. Bei der Kalischmelze von Holz traten

<sup>1)</sup> l. c.

daneben die aromatischen Stoffe auf, die sich aus dem Lignin bilden können.

Nach einer alten Angabe von HOPPE-SEYLER<sup>1)</sup> entstanden aus ligninfreiem Filtrierpapier in der Kalischmelze bei 250° geringe Mengen von Protokatechusäure und noch weniger Brenzkatechin. Auch beim Erhitzen von schwedischem Filtrierpapier während 4—6 Stunden in der Bombe auf 200° entstand Brenzkatechin in Spuren. Diese Angaben konnten bei Untersuchungen im Institut von F. FISCHER bestätigt werden. Allein es ist doch bemerkenswert, daß gegenüber der gelegentlichen und sehr kleinen Menge Protokatechusäure, welche aus Cellulose erhältlich ist, aus den verschiedensten Ligninpräparaten in den letzten Jahren regelmäßig und von den verschiedensten Forschern Ausbeuten bis zu 20% erhalten wurden.

### 3. Trockene Destillation.

Die trockene Destillation von Lignin und ligninhaltigen Materialien ist in verschiedener Hinsicht von Interesse; sie war sowohl mit technischen als auch mit wissenschaftlichen Zielen häufig Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Über die trockene Destillation des Holzes sowie über die bei diesem Prozeß eintretenden thermischen Zersetzungen hat insbesondere KLASON<sup>2)</sup> grundlegende Untersuchungen angestellt. Sowohl Holz wie auch die beiden Hauptbestandteile des Holzes, Cellulose und Lignin, liefern bei der trockenen Destillation Wärme; oder mit anderen Worten, die trockene Destillation der genannten Stoffe verläuft exotherm. Beim Erhitzen der Hölzer beginnt schon bei etwa 100° eine Zersetzung; diese wird jedoch erst oberhalb 200° stärker und erreicht bei etwa 275° ihren Höhepunkt. An diesem Punkte setzen exotherme Reaktionen ein, welche die Temperatur auf etwa 300° hinauftreiben. In der exothermen Periode bilden sich besonders reichliche Mengen von Destillat. Nachher sinkt die Temperatur wieder; in diesem Zeitpunkt pflegt man in der Technik die Temperatur durch Verstärkung der Heizung zu steigern. Bei ungefähr 400° wird die Verkohlungs zu Ende geführt. In der Technik kommt es sehr darauf an, daß bei der Holzverkohlungs die Heizung in dem Zeitraume der exothermen Reaktion vermindert werde; es besteht sonst die Gefahr, daß die Hauptreaktion der Zersetzung fast den Charakter einer Explosion annimmt. Der Einfluß des Druckes, der Temperatursteigerung, der Geschwindigkeit der Destillation und der Feuchtigkeit der angewendeten Materialien auf den Verlauf und das Ergebnis der trockenen Destillation sind ein-

---

<sup>1)</sup> B. 4, 15 (1871); H. 13, 66 (1889).

<sup>2)</sup> KLASON, HEIDENSTAMM und NORLIN, Z. Ang. 22, 1205 (1909) und 23, 1522 (1910).

gehend studiert worden; die Resultate dieser Studien haben jedoch vorwiegend technisches Interesse.

Die bei der trockenen Destillation verschiedener Hölzer freiwerdende Wärme ist von KLASON pro Kilogramm Holz zu ca. 200—300 Calorien ermittelt worden. Genauere Angaben finden sich in der Originalarbeit. Über die Ausbeuten bei der trockenen Destillation von Holz, Cellulose und Lignin der Fichte unterrichtet die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 58.

Produkte	Holz	Cellulose	Lignin	Anmerkung
Holzkohle . .	37,81	34,86	50,64	Gewichts- prozente des
Teer . . . .	8,08	6,28	13,00	
Essigsäure . .	3,19	2,79	1,09	Holzes (trocken, aschenfrei)
Methylalkohol	0,96	0,07	0,90	
Aceton . . . .	0,20	0,13	0,19	Volumprozente des Gases
Kohlendioxyd	56,50	62,90	9,60	
Kohlenoxyd .	32,55	32,42	50,90	
Methan . . . .	9,23	3,12	37,50	
Äthan . . . .	1,72	1,56	2,00	

Man sieht aus der Tabelle, daß aus Lignin weniger Methylalkohol und besonders Essigsäure erhalten wird, als man auf Grund der Zahlen für Holz und Cellulose erwarten könnte. Dies ist wohl auf Veränderungen des Lignins bei seiner Isolierung zurückzuführen.

Interessant ist übrigens, daß Nadelhölzer, obwohl sie nicht viel weniger Methoxyl enthalten als Laubhölzer, doch nur ungefähr  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  der Methylalkoholausbeute der letzteren liefern. Ein Teil des Methylalkohols geht in Form von Phenol-Methyläthern in den Teer des Destillates über. Im Teer sind die verschiedensten Phenole, Phenoläther, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Kohlenwasserstoffe und Furane, übrigens auch geringe Mengen von Pyridinderivaten nachgewiesen worden.

Die trockene Destillation des Lignins ist in den letzten Jahren besonders in methodisch-wissenschaftlicher Hinsicht durch F. FISCHER und seine Mitarbeiter eingehend studiert worden.

F. FISCHER und H. SCHRADER<sup>1)</sup> bedienen sich zur trockenen Destillation unter gewöhnlichem Druck des von ihnen angegebenen Aluminiumschwelapparates<sup>2)</sup>. Dieser Apparat besteht in der Hauptsache aus einem massiven Block aus Aluminium, der retortenartig ausgestaltet ist; dieser Block enthält zur Aufnahme des Destillationsgutes eine geräumige Bohrung, welche nahezu zylindrische Form hat und sich nach oben mäßig erweitert. Der Destillationsraum ist durch einen kräftigen, eingeschliffenen Deckel aus Aluminium verschließbar. Aus

<sup>1)</sup> Abh. Kohle 5, 106 (1922).    <sup>2)</sup> Abh. Kohle 5, 55 (1922).

dem Destillationsraum heraus führt eine Bohrung, welche eine starke Nase des Apparates durchsetzt. Diese Bohrung bildet zusammen mit einem einschraubbaren Messingrohr einen völlig geraden Austrittskanal für die Destillationsprodukte. Das Messingrohr führt in ein Destillationskölbchen aus Glas, welches als Vorlage dient. Die Abzugsvorrichtung für die Destillationsprodukte ist sehr leicht zu reinigen, und ebenso ist auch ein in der Retorte zurückbleibender Verkokungsrückstand ohne Mühe durch leichtes Aufschlagen der umgekehrten Retorte zu entfernen. Die Retortenwandung enthält auch eine geeignete Bohrung für ein Thermometer oder für die Anbringung eines Thermoelementes. Der Schmelzpunkt des Aluminiums liegt bei  $655^{\circ}$ ; man geht bei der Destillation nicht über  $600^{\circ}$ .

Zur Destillation in diesem Apparate eignen sich die verschiedenartigsten Materialien. Sie geben hierbei als Destillationsprodukt vor allem einen Teer, der als Urteer oder Tieftemperaturteer zu bezeichnen ist. Es sei daran erinnert, daß der bei der üblichen Verkokung der Steinkohlen gewonnene Steinkohlenteer bei seiner Entstehung einer weit höheren Erhitzungstemperatur unterworfen war. Die im Gegensatze hier zu sehr niedrige Temperatur bei der Verschwelung kommt in der angegebenen Bezeichnung des teerigen Destillationsproduktes zum Ausdruck.

FISCHER und SCHRADER verwendeten zu ihren Versuchen ein technisches Salzsäurelignin der Firma Th. Goldschmidt A.-G. in Essen, den Rückstand der Verzuckerung von Nadelholzsägemehl. Die Zusammensetzung des aschenfreien Präparates war 62,7% C, 5,2% H und 13,6%  $\text{OCH}_3$ . Der Destillation wurden jeweils Mengen von rund 10–30 g unterworfen. Eine Reihe von Vorversuchen ergab hierbei, daß die Ausbeute an Urteer ganz wesentlich von der Schnelligkeit des Erhitzens der Retorte abhängt. Man darf weder zu langsam noch zu schnell erhitzen. Die besten Ausbeuten an Urteer erhält man, wenn man die Temperatur in etwa 50 Minuten von  $270$  auf  $500^{\circ}$  steigert. Über die bei einigen Versuchen erhaltenen Resultate der „Urdestillation“ des Lignins gibt die nachfolgende Zusammenstellung der Autoren Aufschluß.

Tabelle 59.

Nr.	Menge Lignin (wasserfrei)	Wasser %	Urteer %	Halbkoks %	Gas als Differenz berechnet %	Urteer %	
						neutr. Teil	saurer Teil
1	8,7 g	10,2	14,4	57,2	19,2	1,6	8,4
2	17,5 g	13,6	13,6	57,0	15,8	„	„
3	31,6 g	15,2	9,9	57,6	17,3	1,4	6,3
4	31,6 g	13,9	12,3	57,1	17,3	1,4	7,2

Bei den Versuchen 1, 2 und 4 wurden die oben angegebenen günstigsten Bedingungen des Erhitzens eingehalten; bei Versuch 3 war besonders langsam erhitzt worden; dies hatte eine Verschlechterung in der Ausbeute an Urteer zur Folge.

Bei der Zerlegung des Urteers in seine Komponenten ergibt sich das Bild der Tabelle 60.

Tabelle 60. Zerlegung des Urteers in neutrale und saure Anteile.

Nr.	Neutrale Bestandteile	Saure Bestandteile aus ätherischer Lösung ausgez.		
		insgesamt	durch Soda	durch Natronlauge
1	11,2	60,7	— —	— —
2	11,2	60,7	— —	— —
3	14,2	64,1	— —	— —
4	12,8	—	16,4	33,9

Die Nummern beziehen sich auf die entsprechenden Versuche der vorhergehenden Tabelle. Die Zahlen bedeuten Prozente der in der vorigen Tabelle in Spalte 4 angegebenen Urteermengen; der Urteer ist dort aus der Differenz Destillat — Wasser berechnet.

Wenn der Urteer ohne Überhitzung gewonnen worden war, so bildete er ein bräunlichrotes, dickes Öl von angenehmem Geruch, aus dem sich kleine zu Büscheln vereinigte Nadelchen ausschieden. Die neutralen Öle waren gelbbraun und schieden allmählich gleichfalls möglicherweise kristallinische Gebilde aus. Im Urteer waren beträchtliche Mengen wasserlösliche organische Substanzen, wie Essigsäure, Aceton, Methylalkohol, enthalten. Durch diesen Umstand bleibt die Menge der gefundenen neutralen und sauren Öle erheblich hinter dem berechneten Betrage des gesamten Urteers zurück. Die alkalilöslichen Anteile des Urteers, welche in Wasser unlöslich sind, stellen zum Teil Phenole dar, zum Teil nach Ansicht der Autoren auch Phenolcarbonsäuren. Die in Soda löslichen Auszüge, welche nach Essigsäure und auch nach Vanillin rochen, stellten ein rotbraunes, dickflüssiges Öl dar, aus welchem sich beim Stehen die bereits erwähnten Nadelchen ausschieden. In ihnen wurde mit großer Wahrscheinlichkeit hauptsächlich Vanillinsäure erkannt.

Zum Vergleiche wurden auch Holz sowie Cellulose der Urteerschwelung unterworfen. Durch die günstige Wirkungsweise des Aluminiumapparates wurden in allen Fällen sehr erhebliche Ausbeuten an Destillationsprodukten erzielt. Sie sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 61.

Material	Destillat in % der angewandten lufttrockenen Substanz		
	Wasser	Urteer	Halbkoks
Buchensägemehl . .	38,0	18,5	25,0
„	34,2	19,2	23,2
Cellulose . . . . .	36,0	23,0	21,5
Lignin . . . . .	24,5	11,9	49,8

Die in der Tabelle angeführten Materialien gaben beim Erwärmen auf 105° noch Feuchtigkeit ab; das Buchenmehl 9,9, die Cellulose 7,0, das Lignin 12,6%.

Nach älteren Versuchen von E. HEUSER und SKIÖLDEBRAND<sup>1)</sup> haben neuerdings E. HEUSER und A. BRÖTZ<sup>2)</sup> Salzsäurelignin aus Pappel- und Fichtenholz trocken destilliert. Die trockene Destillation des Aspenlignins begann bei 160—180°, erreichte ihren Höhepunkt bei 280—320° und wurde bei 500° beendet; sie dauerte 2—2½ Stunden. Unter den gleichen Bedingungen wurde auch das Fichtenlignin destilliert. Die Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 62.

	Kohle %	Teer %	wäss. Dest. %	Essigs. %	Methylalkohol %	Aceton %
Aspenlignin .	44,30	14,25	30,5	1,28	0,869	0,219
Fichtenlignin .	45,66	13,33	29,75	1,26	0,829	0,18

Es sei noch kurz angegeben, was sich beim Vergleiche des Verhaltens von Cellulose und Lignin bei der trockenen Destillation feststellen läßt. Sowohl in der Menge als auch in der Art der Produkte ergeben sich beträchtliche Unterschiede. Die trockene Destillation der Cellulose liefert mehr als doppelt soviel Wasser, nahezu doppelt soviel Urteer und etwa die gleiche Gasmenge wie die trockene Destillation des Lignins; auch verbleibt bei der trockenen Destillation der Cellulose kaum halb soviel Halbkoks als Rückstand, wie im Falle des Lignins. Unter den Bestandteilen des Urteers überwiegen im Falle der Cellulose die neutralen Anteile die sauren, während beim Lignin das Umgekehrte der Fall ist.

Mit der trockenen Destillation von Lignin im Vakuum hat sich im Institut von F. FISCHER H. TROPSCH<sup>3)</sup> beschäftigt. Sein Apparat bestand in der Hauptsache aus einem Gefäß aus Stahl, welches mit einem seitlichen Ableitungsrohr sowie mit einem abschraubbaren Deckel versehen war. Im Deckel ließ sich ein Thermometer anbringen. Die Erhitzung des Apparates erfolgte in einem elektrischen Ofen. An das Ableitungsrohr waren ein Claisenkolben und sodann weitere drei Vorlagen angeschaltet; von diesen war die erste ungekühlt, die zweite mit einer Mischung aus Eis und Kochsalz, die dritte (evtl. auch noch eine vierte) mit flüssiger Luft gekühlt. Eine Gädepumpe erzeugte das notwendige Vakuum. Mit dem Destillationsapparat war ein Manometer sowie ein Volumenometer nach MACLEOD verbunden.

Bei einem größeren Versuche wurden 372 g Lignin in 3 Portionen bei einem Druck von 1 mm Quecksilber während 2 Stunden allmählich bis auf 450° erhitzt. Bei 405—410° stieg der Druck infolge starker Gas-

<sup>1)</sup> Z. Ang. **32**, 41 (1919).    <sup>2)</sup> Papierfabr. **23**, 69 (1925).

<sup>3)</sup> Abh. Kohle **6**, 293 (1923).

entwicklung auf 10—15 mm und fiel nachher wieder auf den Anfangsdruck zurück. Im Apparate hinterblieben 56,1% Koks, im Ableitungsrohr sowie in den Vorlagen befanden sich 13,3% Teer und 18,7% wässriges Destillat; Gas und Verlust betragen 11,9% des asche- und wasserfreien Ausgangsmaterials. In dem wässrigen Destillat waren 2,6 g Säuren als Essigsäure berechnet enthalten; dies entspricht 0,82% vom Reinlignin. Die Aufarbeitung des gebildeten Teeres, der sich zum Teil im Ableitungsrohr abgesetzt hatte, war schwierig. Der hierbei eingehaltene Arbeitsgang geht aus der folgenden Übersicht hervor, in welche auch eine kurze Beschreibung der gewonnenen Produkte aufgenommen ist.

- A. Der im Rohr abgesetzte Teer  $\frac{1}{4}$  der Gesamtmenge, hellbraunes Pulver, löslich in Natronlauge, durch Salzsäure wieder fällbar.
- B. Der Teer in der Vorlage mit Äther behandelt
- a) Rückstand . . . . . gelbbraune, alkalilösliche Substanz wie A. Ist teilweise in Soda löslich.
- b) Ätherlösung
1. mit Natriumbisulfid<sup>1</sup> geschüttelt . . . . . es resultiert ein stark nach Vanillin riechendes Produkt, nicht kristallinisch, nicht mehr völlig in Wasser löslich; die wässrige Lösung reagiert mit Phenylhydrazin, jedoch war kein kristallisiertes Hydrazon zu erhalten.
2. mit Kalilauge geschüttelt . . . . . aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure ein hellbraunes, teilweise in Soda lösliches Pulver.
3. gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet u. verdampft . . . . . Rückstand ist ein viskoses, orangefarbenes Öl mit grünlicher Fluoreszenz.

Unter den im Laufe des Ganges erhaltenen Produkten erfordern die Verbindungen von saurem Charakter eine nähere Betrachtung. Die in Soda unlöslichen Produkte werden als Phenole bezeichnet, während die in Soda löslichen Substanzen Carbonsäuren genannt werden. Die Phenole von B. a) sind in Methyl- und Äthylalkohol auch beim Kochen fast unlöslich, dagegen sind die entsprechenden Carbonsäuren in diesen beiden Lösungsmitteln reichlich löslich. Die an der Stelle B. b) 3. auftretenden Phenole sind ebenso wie die dort erhaltenen Carbonsäuren löslich in Äther.

Über die Menge der einzelnen Bestandteile des Lignintees gibt die nachstehende Tabelle 63 von TROPSCH Aufschluß.

Die Phenole, die im Vakuumteer des Lignins auftreten, sind feste Massen, die sich mit dunkler Farbe in Äther lösen; dagegen sind die sauren Produkte des gewöhnlichen Lignintees ölig.

In dem eben beschriebenen Apparate haben dann weiterhin F. FISCHER und H. TROPSCH<sup>1)</sup> eine vergleichende Vakuumdestillation von

<sup>1)</sup> HÖNIG-Festschrift, S. 8.

Tabelle 63. Die Bestandteile des Lignintees der Vakuumdestillation.

Nr.	Bezeichnung	% vom Teer	% vom Reilignin
1	alkaliumlösliches viskoses Öl . .	7,5	1,00
2	bisulfidlösliche Verbindungen . .	1,9	0,25
3	ätherunlösliche Phenole . . . .	12,6	1,68
4	ätherlösliche Phenole. . . . .	24,9	3,30
5	ätherunlösliche Carbonsäuren. . .	26,2	3,48
6	ätherlösliche Carbonsäuren . . .	26,9	3,57
		100%	13,28%

Cellulose, Lignin und entharztem Holz durchgeführt. Sie verwendeten ein technisches WILLSTÄTTER-Lignin, sowie ein von ihnen selbst nach der Methode von WILLSTÄTTER und KALB aus Kiefernholz erhaltenes Präparat. Die Destillation dauerte in allen Fällen 2—2½ Stunden; bei Beendigung des Destillierens betrug die Außentemperatur etwa 570°, die Temperatur der abziehenden Gase etwa 290°. Bei allen Versuchen traten die ersten weißbläulichen Nebel bei einer Innentemperatur von 160° auf, bei 190° zeigte sich das erste Kondensat im Hals des Claisenkolbens und in der zweiten Vorlage, bei 220° trat ein dickflüssiges braunes Öl in den ersten Kolben über. Um das Verstäuben des Materials zu vermeiden, wurde es mit Hilfe einer hydraulischen Presse in Scheiben gepreßt und diese sodann in Stückchen zerbrochen. Außerdem wurden bei der Destillation zwei feinmaschige Kupferdrahtsiebe in den Hals des Destillationsgefäßes eingeführt. Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle der Autoren enthalten.

Tabelle 64.

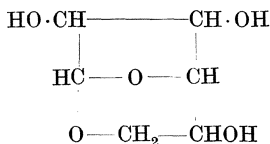
Nr.	Ausgangsmaterial	Angew. Reinsubst. g	Bezogen auf 100 g Reinsubstanz im Ausgangsmaterial								
			Reinkoks g	Gesamt-Destillat g	Gas und Verlust g	Wasserlösl. Trockenrückstand g	Alkalilösl. wasserunl. Trockenr. g	Alkaliuml. wasserunl. ätherlösl. Trockenr. g	Gesamtverbr. d. wäss. Ausz. d. Destill. an n/10 NaOH ccm	Verbrauch d. wasserdampf. fl. Teils an n/10 NaOH ccm	Als Essigsäure gerechnet g
1	Cellulose . .	59,4	16,0	71,9	12,1	43,5	1,7	0,8	957	470	2,8
2	„	61,5	13,8	75,4	10,8	42,6	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	—
3	„	33,8	14,8	76,9	8,3	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	—
4	Kiefernholz, entharzt . .	151,4	20,4	59,6	20,0	20,5	5,5	0,2	1397	1013	6,1
5	Buchenholz, entharzt . .	145,5	26,2	63,7	10,1	21,2	5,0	n. b.	1580	1363	8,2
6	Lignin (WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER) . .	123,1	51,5	29,6	18,9	1,6	10,3	n. b.	568	146	0,9
7	Lignin (WILLSTÄTTER u. KALB) . .	64,8	46,7	43,7	9,6	2,2	8,8	n. b.	n. b.	n. b.	—



Bei der Aufarbeitung der Destillate wurde aus jeder Vorlage ein Auszug mit heißem Wasser gemacht, die Auszüge wurden vereinigt, zentrifugiert, die Rückstände mit 2,5 n-Alkalilösung behandelt und nach dem Zentrifugieren aliquote Teile der Lösungen mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die hierbei entstehenden Niederschläge wurden abfiltriert, gewaschen und nach dem Trocknen bei 105° gewogen. In den wässerigen Auszügen wurden die bei 105° nicht flüchtigen Rückstände in aliquoten Teilen bestimmt. Außerdem wurde in den wässerigen Auszügen der zur Neutralisation erforderliche Verbrauch an n/10-Natronlauge ermittelt, und endlich wurde auch durch Titration der Wasserdampfdestillate der ursprünglichen wässerigen Auszüge festgestellt, wieviel n/10-Natronlauge zur Neutralisation der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren angewendet werden mußte.

Einen interessanten Unterschied ergab die optische Untersuchung der wässerigen Auszüge. Im Falle der Cellulose zeigte sich optische Aktivität, welche zweifellos auf die Anwesenheit von Lävoglucosan hinweist. Diese Verbindung haben schon PICTET und SARASIN<sup>1)</sup> bei der Destillation von Cellulose im Vakuum erhalten. FISCHER und TROPSCH konnten das Lävoglucosan allerdings nicht kristallisiert gewinnen. PICTET hatte aus Baumwolle 30% der Verbindung erhalten. FISCHER und TROPSCH berechnen für Buchenholz eine Ausbeute von 8,8%. Im wässerigen Auszug des Lignintees konnte dagegen keine optisch aktive Substanz festgestellt werden. Dagegen wurde aus dem Lignintee durch Ausziehen mit Natriumbisulfit eine Substanz von intensivem Vanillingeruch in einer Ausbeute von 0,64% isoliert.

Daß bei der trockenen Destillation von Cellulose unter Atmosphärendruck ein phenolhaltiger Teer gebildet wird, führt F. FISCHER auf Zersetzung des ursprünglich gebildeten Lävoglucosans zurück. In der Tat liefert diese Verbindung, der nachstehende Konstitutionsformel zugeschrieben wird,

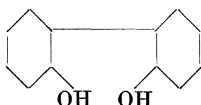


bei der trockenen Destillation unter gewöhnlichem Druck einen phenolhaltigen Teer. Lignin liefert aber auch bei der Destillation im Vakuum zum Unterschied von der Cellulose einen Urteer, welcher Phenole enthält. Auffällig ist, daß die beiden Ligninpräparate nicht unerhebliche Unterschiede im Ergebnis der Vakuumdestillation aufweisen. Daß Lignin bei der Vakuumdestillation bedeutend geringere Mengen

<sup>1)</sup> Helv. 1, 87 (1918); vgl. PICTET und CRAMER, Helv. 3, 640 (1920).

wasserlöslicher, flüchtiger Säuren liefert, als nach den Resultaten bei Cellulose und Holz geschlossen werden könnte, führen die Autoren auf die Abspaltung von Acetylgruppen bei der Herstellung der Präparate nach dem Salzsäureverfahren zurück.

In der Differenzierung ihrer Ausbeuten sind F. FISCHER und seine Mitarbeiter nicht sehr weit gekommen. Es ist auch nicht ganz statthaft, Carbonsäuren von Phenolen allein durch das Verhalten gegen Sodalösung zu unterscheiden. Verschiedene mehrwertige Phenole sind in kalter Sodalösung löslich. Ein Beispiel hierfür ist das in Wasser schwerlösliche Biphenol:



Die Ergebnisse der Arbeiten im Institut von F. FISCHER werden in wünschenswerter Weise durch die Untersuchungen ergänzt, welche im Genfer Laboratorium von A. PICTET durchgeführt wurden. Soweit sie sich auf die Vakuumdestillation des Lignins beziehen, sollen sie nunmehr besprochen werden.

A. PICTET und M. GAULIS<sup>1)</sup> haben technisches WILLSTÄTTER-Lignin, den Rückstand einer Holzverzuckerung, im Vakuum destilliert. Das Material wurde in ein kupfernes Gefäß eingefüllt, welches über freier Flamme erhitzt wurde. Die Temperatur im Innern der Masse betrug 350—390°, der Druck zu Anfang der Destillation etwa 5, späterhin etwa 25 mm. Die Destillation dauerte ungefähr 1½ Stunden. Es wurden etwa 20 kg Lignin verarbeitet.

Das Lignin lieferte 15% seines Gewichts an dunkelbraunem, grünfluoreszierendem Teer, 21% wässrige saure Lösung und 52% Asche und Koks. Nur der gewonnene Teer wurde näher untersucht. Hierbei waren die Bemühungen darauf gerichtet, diesen Teer womöglich in einzelne charakteristische Substanzen zu zerlegen. Der Teer wurde in Äther gelöst und zur Entfernung der Phenole und Säuren zunächst mit wässrigem Alkali behandelt, die ätherische Lösung sodann mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterblieb ein Öl, dessen Menge 11% vom ursprünglichen Teer und 2% von dem angewandten Lignin betrug. Dieses Öl enthielt, wie die Entfärbung von Permanganatlösung anzeigte, ungesättigte Verbindungen. Es wurde mit Hilfe von schwefliger Säure in 2 Anteile zerlegt, von denen der eine im Betrage von 60% des Öles gesättigte, der andere im Betrage von 40% ungesättigte Kohlenwasserstoffe darstellt. Beide Anteile wurden zur völligen Befreiung von sauerstoffhaltigen Verbindungen über Natrium

<sup>1)</sup> Helv. 6, 627 (1923).

gekocht und sodann einer fraktionierten Destillation, erst im Vakuum, schließlich bei gewöhnlichem Druck unterworfen. In den einzelnen Fraktionen liegen allem Anscheine nach hydroaromatische Kohlenwasserstoffe vor. Die Ergebnisse der Untersuchung dieser Kohlenwasserstoffe enthält die folgende Tabelle 65.

Tabelle 65. Kohlenwasserstoffe, erhalten bei der Vakuumdestillation von WILLSTÄTTER-Lignin.

	Nr.	Fraktion	C	H	Molekular- gewicht	Dichte	Refraktion	Formel
Gesättigte	1	235—240°	85,5	14,2	179	0,8091	1,4468	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>
	2	260—270°	86,3	13,9	194	0,8138	1,4532	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>
	3	270—280°	86,3	13,9	211	0,8218	1,4541	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>
	4	315—320°	86,3	13,6	325	0,8579	—	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub>
	5	320°	85,3	14,3	417	—	—	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub>
Ungesätt.	6	200—210°	89,1	10,4	125	0,8964	1,5119	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>
	7	230—240°	89,6	10,6	161	0,9172	1,5226	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>
	8	250—260°	90,0	10,0	172	0,9372	1,5422	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub>

Nr. 5 der Tabelle ist eine kristallinische Verbindung, der Kohlenwasserstoff Melen, perlmutterartig glänzende Nadeln aus Aceton, die bei 62—63° schmelzen. Nr. 8 der Tabelle liefert mit Brom ein Tetra-bromderivat C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>4</sub> vom Schmelzpunkt 193°.

Die aus dem Teer gewonnenen Substanzen von Phenolcharakter ließen sich unter 10 mm Druck von 90—205° destillieren. Bei gewöhnlichem Druck gingen sie von 190—270° über. Unter den einzelnen Fraktionen wurde besonders die Fraktion des Intervalles 210—250° näher untersucht. Diese Fraktion enthält Eugenol, dessen Anwesenheit u. a. durch die charakteristische Eisenchloridreaktion erkannt wurde. Die Verbindung ließ sich in Form ihres Benzoylderivates isolieren. Das Benzoylprodukt, hergestellt nach SCHOTTEN-BAUMANN, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 69°. Ein Mischschmelzpunkt bestätigte die Diagnose.

Mit den Verhältnissen beim trockenen Erhitzen von Lignin WILLSTÄTTER sowie von verschiedenen Hölzern hat sich auch K. KÜRSCHNER<sup>1)</sup> beschäftigt. KÜRSCHNER arbeitete mit geringen Substanzenmengen in einer einfachen Apparatur. Diese Apparatur ist dieselbe, welche von Botanikern sehr oft für Sublimierversuche benutzt wird. Sie besteht in der Hauptsache aus einer Glasplatte, auf welcher sich das Material innerhalb eines gläsernen Ringes befindet. Der durch Glasplatte und Glasring gebildete Sublimationsraum wird nach oben durch eine zweite Glasplatte abgeschlossen.

Bei den Versuchen von KÜRSCHNER wurde eine Petrischale auf ein

<sup>1)</sup> l. c.

Asbestdrahtnetz gestülpt. Auf die so gewonnene glatte Glasfläche kam ein Sublimationsring, innerhalb welches sich das fein zerkleinerte Material in dünner Schicht befand. Den Abschluß des Sublimationsraumes bildete eine zweite Petrischale, welche mit Wasser gefüllt war. Diese wurde während des Versuches häufig gewechselt. Beim Erhitzen des Präparates auf etwa  $200^{\circ}$  setzen sich auf dem Boden der oberen Schale Kristalle ab. Diese wurden durch Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Vanillinsäure erkannt. Wenn der Rückstand der Erhitzung mit Soda extrahiert wurde, so gingen braune huminsäureartige Körper in Lösung, die bei neuerlicher Erhitzung nochmals Vanillinsäure gaben. Die Bearbeitung von Salzsäureligninen aus verschiedenen Hölzern, sowie auch von diesen selbst, zeigte qualitativ das gleiche Ergebnis. KÜRSCHNER bezeichnet den Vorgang als „Sublimation unsublimierbarer Substanzen“; er gibt an, daß die „Sublimate“ fast quantitativ aus Vanillinsäure bestehen und daß er ca. 60% der Einwage in Form dieser Säure gewinnen konnte. Die Feststellung dieser Ausbeuten erfolgte meistens durch Wägung der Rückstände; in einem Falle hat der Autor nach seiner Angabe die Wägung der Einzelsublimate eines Versuches auf der Mikrowage vorgenommen.

Die auffallend hohen Ausbeuten, welche da angegeben werden, ließen eine Nachprüfung als sehr erwünscht erscheinen. Das Ergebnis dieser sehr eingehenden Nachprüfung war, daß KÜRSCHNER die Vanillinsäure qualitativ richtig erkannt hat, daß aber seine quantitativen Angaben auch nicht annähernd richtig sind.

Bei den genau nach den Angaben des Autors vorgenommenen Versuchen hinterblieb beim Erhitzen von Salzsäurelignin in der angegebenen Vorrichtung auf höchstens  $200^{\circ}$  ein reichlicher, dunkler, amorpher Rückstand, während Wasser, gasförmige und harzige sowie auch kristallisierende Zersetzungsprodukte sich bilden. Der Vorgang ist sicherlich keine Sublimation, wenigstens nicht, wenn man mit diesem Worte den präzisen chemischen Begriff verbindet, sondern eine thermische Zersetzung, welche beim Lignin schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen beginnt. Die Ausbeuten betragen im Mittel 66,0% Rückstand, sowie 18,7% getrocknetes, zum Teil kristallisierendes Zersetzungsprodukt. Die Ausbeuten auf den einzelnen Petrischalen zeigten sich durchsetzt von nadelförmigen Kristallen, welche in eine gleichmäßige und hauchdünne Schicht einer hellen, harzigen Grundsubstanz eingebettet waren. Sie fühlten sich klebrig an, verschmierten sich etwas beim Zusammenkratzen und änderten dieses Aussehen auch bei tagelangem Stehen im Vakuumexsiccator nicht. Beim Versuche, die erzielten Ausbeuten durch Sublimation zu reinigen, wurden sie bei Temperaturen von höchstens  $180^{\circ}$  neuerlich erhitzt. Trotz vorsichtigster Arbeit hinterblieb stets ein dunkler, harziger Rückstand, während die Sublimate

auf den Petrischalen auch jetzt noch in eine zarte, harzige Grundschrift eingebettet waren. Bei dieser „Resublimation“ betrug die Ausbeuten stets unter 10% der ursprünglichen Einwage. Die Menge der gebildeten Vanillinsäure ist mit 5—6% der Einwage wahrscheinlich immer noch zu hoch gegriffen.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß Vanillinsäure KAHLBAUM unter den gleichen Bedingungen sublimiert, ohne eine Spur harzigen oder dunklen Rückstandes zu hinterlassen, als schneeweiße, lockere, leicht verstäubende Kristallmasse erhalten wurde. Die Ausbeuten betragen bei zweimaliger Sublimation ca. 95%.

Zur Herstellung größerer Mengen von Sublimaten empfiehlt KÜRSCHNER als Sublimationsraum ein entsprechend geformtes hohles Kupferkästchen mit erhöhtem Rand und Thermometer, als Ersatz der oberen Petrischale eine Kristallisierschale. Um Überhitzungen zu vermeiden, empfiehlt er weiters elektrische Heizung; es ist nicht ersichtlich, ob er diese selbst verwendet hat. Folgendes einfaches Verfahren ist brauchbar. Man breitet etwa 1 g Lignin in dünner Schicht auf den Boden eines Becherglases von 400 ccm und bedeckt das Becherglas mit einem mit Wasser gefüllten Kolben. Nunmehr erhitzt man im Sandbad auf 130—160° und steigert nach Verlauf von 2—3 Stunden die Temperatur auf höchstens 180°. Die Wand des Becherglases sowie der Kolben bedecken sich mit einem feinen Anflug gelblicher Kristalle. Nach Beendigung des Versuches schüttet man den Rückstand einfach aus, wobei der Kristallanflug durch seine harzige Grundmasse an den Glaswänden haften bleibt. Zur Reinigung löst man in Alkohol, dunstet ein und sublimiert. Die Ausbeuten an reiner Vanillinsäure liegen unterhalb 1%.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch die Hydrolyse, die Kalischmelze und die thermische Zersetzung aus den verschiedensten Ligninpräparaten erhebliche Mengen aromatischer Produkte als besonders markante Spaltstücke erhalten werden. Brenzkatechin, Protokatechusäure, Vanillinsäure, Eugenol bilden da eine Reihe, welche vom Einfacheren zum Komplizierteren fortschreitet, wobei die vorangehende Verbindung immer aus der nachfolgenden abgeleitet werden kann. Bei weniger tiefgreifenden Behandlungen erhält man amorphe Substanzen, in denen aber offenbar die saure Natur im Vergleiche zum Ausgangsmaterial gesteigert erscheint. Sehr interessant sind diejenigen Bewirkungen, welche Zucker zu liefern scheinen. Diese würden kräftigen Ausbau verdienen.

#### 4. Sonstige Bewirkungen.

In den bisherigen Darlegungen des 3., 4. und 5. Kapitels sind die verschiedenartigsten Mittel, mit deren Hilfe Eigenschaften und Kon-

stitution der Ligninpräparate erforscht wurden, in ihrer Anwendung und ihren Ergebnissen geschildert worden. Es sollen nunmehr noch einige Arbeiten erwähnt werden, die in dem bisherigen Gange der Darstellungen keinen passenden Platz finden konnten. Die eine Arbeit stammt von F. CZAPEK<sup>1)</sup>; er hat sie vor nahezu 30 Jahren unter dem Titel „Über die sogenannten Ligninreaktionen des Holzes“ veröffentlicht. Er isoliert aus Holz in geringer Menge eine Substanz, welche er Hadromal taufte. Die Ausbeuten an dieser Verbindung sind sehr unbedeutend, ihre Einheitlichkeit keineswegs sicher, und auch die angewendete Darstellungsmethode muß Bedenken erregen. Allein in zwei Punkten bietet die Untersuchung von CZAPEK doch erhebliches Interesse. In der Abhandlung wird nämlich die Meinung vertreten, daß das Hadromal der eigentliche Träger jener Farbenreaktionen sei, durch welche sich das genuine Lignin auszeichnet und welche wir im 1. Kapitel kennenlernten. Ferner ist die Arbeit CZAPEKS vielleicht auch in methodischer Hinsicht von Interesse, und eine nähere Prüfung sowie ein Ausbau der Arbeitsweise des Autors wäre möglicherweise von Wert.

Den Ausgangspunkt der Arbeit bildete die Beobachtung, daß man aus Holz durch kurzes Kochen mit starker Zinnchlorürlösung eine Substanz ausziehen kann, welche sich mit Benzol extrahieren läßt und eine intensive Phloroglucinreaktion gibt. Die Anwendung von Zinnchlorür läßt natürlich zunächst an eine Art Reduktionswirkung denken; allein für diese ist ein Nachweis nicht erbracht und sie erscheint auch bei näherer Bekanntschaft mit der Arbeitsvorschrift der Hauptversuche nicht sehr wahrscheinlich. Bei den Hauptversuchen wurde nämlich folgendes Verfahren eingehalten.

Holzpulver wurde mit dem 6—8fachen Gewichte an Wasser zu einem mäßig dünnen Brei angerührt und in einem gut emaillierten Geschirr auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde allmählich unter stetem Umrühren festes Zinnchlorür eingetragen und der Holzbrei unter möglichst häufigem Rühren zweimal je 3—4 Stunden gekocht. Zinnchlorür wurde bis zur Gewichtsmenge des Holzes eingetragen; nach Eintragung der ganzen Menge wurde noch etwa 2 Stunden gekocht. Man muß vermeiden, daß das Holz bei dem Prozesse eine braune Farbe annimmt.

Schließlich läßt man erkalten, überträgt den noch warmen Brei in ein großes weithalsiges Glasgefäß und versetzt daselbst mit dem gleichen Volumen Benzol. Man schüttelt in der Kälte gut aus, läßt 24 Stunden stehen und filtriert das Benzol ab; dies wiederholt man noch 2—3mal. Das Benzol wird im Vakuum auf ein Volumen von 20—30 ccm eingeeengt, von ausgeschiedenen Kristallen, bei denen es sich um das Zinn-

---

<sup>1)</sup> H. 27, 141 (1899).

salz einer organischen Säure handelt, abfiltriert und das Filtrat mit der gleichen Menge Ligroin versetzt. Hierbei fällt der Rest der erwähnten Zinnverbindung aus. Das Filtrat läßt man verdunsten und kristallisiert den Rückstand aus heißem Ligroin um. Hierbei gewinnt man einen großen Teil der Substanz in körnigen, braunen, undeutlich kristallinischen Krusten. Das Produkt läßt sich reinigen, indem man seine ätherische Lösung mit Natriumbisulfit ausschüttelt und die gebildete Natriumbisulfitverbindung hernach wieder mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Man nimmt mit Äther auf und kristallisiert den Rückstand der Ätherlösung nochmals aus Ligroin um. 1 kg Holz liefert nur 2 g rohes Produkt.

Die Substanz ist aus allen Holzarten zu gewinnen. Nach 6stündiger Dauer der Operation färben sich die allermeisten Holzteilchen mit Phloroglucinsalzsäure nicht mehr. Hingegen färbt sich das extrahierte und gewaschene Holz mit Chlorzinkjod intensiv violett.

V. GRAFE<sup>1)</sup> hat Hadromal als ein Gemisch von Brenzcatechin, Vanillin und Methylfurfurol zu deuten gesucht.

Die Eigenschaften des Hadromals sind die folgenden:

- |                         |  |
|-------------------------|--|
| Aussehen:               | undeutlich kristallinisch; Schmelzpunkt nach vorherigem Sintern unscharf von 75—80°.   |
| Löslichkeit:            | schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, nur wenig löslich in kaltem Ligroin. Alkalien lösen mit gelber Farbe, die Lösungen werden durch Säuren gefällt.   |
| Derivate:               | ein Phenylhydrazon und ein Benzoylderivat sind erhältlich.   |
| Chemische Einwirkungen: | geben sämtlich unsichere Resultate. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht kein Vanillin, bei der Kalischmelze vielleicht keine Protocatechusäure, bei der Reduktion mit Natriumamalgam vielleicht etwas Coniferylalkohol.  |
| Sonstige Eigenschaften: | Die Lösungen der Substanz reagieren neutral, zeigen reduzierende Eigenschaften, geben eine Reihe von Aldehydreaktionen, sind fällbar mittels Bleiacetat. Die Substanz ist frei von Stickstoff. Sie hat mehrere für p-Oxybenzaldehyde charakteristische Eigenschaften: sie ist nicht flüchtig mit Wasserdampf, ist schwer löslich in Wasser und gibt eine leichtlösliche Verbindung mit Natriumbisulfit. Mit Vanillin ist die Substanz nicht identisch. |

Hadromal gibt zahlreiche Farbenreaktionen. CZAPEK bemerkt folgendes: „Manche Reaktionen fallen anders aus als beim Holze, während sonst sämtliche ‚Ligninreaktionen‘ von dem aufgefundenen Körper voll-

<sup>1)</sup> M. 25, 987 (1904).

kommen identisch wiedergegeben werden.“ Im einzelnen seien nachstehende Farbenreaktionen des Hadromals angeführt.

Eisenchlorid:	eigentümliche rötlich-braunviolette Färbung unter Niederschlagsbildung.
MILLONS Reagens:	lebhaft rot.
LIEBERMANN'S Reaktion:	violett.
PLUGGES Reaktion:	rot.
Aromatische Amine (z. B. Anilinsulfat, Thallinsulfat):	intensiv gelb.
Phloroglucin-Salzsäure:	kirschrot, in etwas konzentrierterer Lösung violetter Niederschlag.

Andere Phenolreaktionen unterschieden sich von den entsprechenden Reaktionen des Holzes.

Die zweite Arbeit, die hier besprochen werden soll, ist erst ganz kürzlich von W. KÜSTER und E. SCHNITZLER<sup>1)</sup> veröffentlicht worden. Diese Veröffentlichung hat uns mit einer merkwürdigen Spaltung des Lignins bekanntgemacht. Diese Spaltung wird durch Verschmelzen mit  $\beta$ -Naphthol bewirkt. Nach Meinung der Autoren werden durch die Schmelze zwei im Lignin vorgebildete Komplexe voneinander gelöst; und von diesen Komplexen war einer kristallinisch.

Das Verfahren knüpft an den eigentümlichen Holzaufschluß mittels Phenol an. Es ergab sich, daß Lignin beim Verschmelzen mit der doppelten Menge von  $\beta$ -Naphthol in mehrere Spaltungsstücke zerfällt. Die Schmelze wird bei 180—200° in Gegenwart von etwas Salzsäure durchgeführt; sie läßt sich in verschiedener Weise aufarbeiten. Am zweckmäßigsten erwies es sich, eine Lösung in Chloroform herzustellen und diese Lösung mit Äther zu fällen. Man erhält so ein erstes Reaktionsprodukt. Das Filtrat von dieser Fällung liefert auf Zusatz von Petroläther ein zweites Reaktionsprodukt, und aus den Mutterlaugen der Petrolätherfällung läßt sich ein drittes Reaktionsprodukt darstellen. Dieses dritte Reaktionsprodukt kann man auch der Schmelze direkt durch Extraktion mit Benzin entziehen. Die ersten zwei Reaktionsprodukte sind amorph; sie stehen zueinander in einer nahen Beziehung, da die Ätherfällung durch neuerliches Zusammenschmelzen mit  $\beta$ -Naphthol wenigstens zum Teil in die Petrolätherfällung überführt wird. Das dritte Reaktionsprodukt ist kristallisiert; die Autoren nennen es Merolignin. Die Reaktion ist mit Abspaltung von sauer reagierendem Wasser, Kohlendioxyd und Methylchlorid verbunden. Das Gewicht der drei Spaltprodukte ist ungefähr so groß wie das des angewendeten Lignins, die Menge des Merolignins beträgt indes nur

<sup>1)</sup> H. 149, 150 (1925).



etwa 10% davon. Das  $\beta$ -Naphthol beteiligt sich höchstwahrscheinlich an der Reaktion. Die Autoren schließen, daß das Lignin aus zwei selbständigen Komplexen besteht, die durch das Schmelzen mit  $\beta$ -Naphthol gespalten werden; der eine dieser Komplexe wäre in überwiegender Menge vorhanden, so daß entweder eine Verbindung aus einem hoch- und einem niedermolekularen Bestandteil im Lignin vorläge, oder daß an 1 Mol des einen Bestandteiles mehrere Moleküle des anderen angeschlossen wären. Die Spaltung gelingt nur mit  $\beta$ -Naphthol, nicht auch mit  $\alpha$ -Naphthol.

Außer dem Salzsäurelignin wurden auch Holz sowie Cellulose der Spaltung unterworfen. Cellulose blieb völlig unangegriffen, Holz hingegen erlitt durch die  $\beta$ -Naphtholschmelze eine vollkommene Auflösung. Aus diesen Befunden schließen die Autoren auf eine chemische Bindung zwischen Cellulose und Lignin im Holze.

Es seien nunmehr einige Versuche im einzelnen geschildert. Um einen Überblick über die Mengen der erhaltenen Spaltungsprodukte zu haben, wurden 10 g  $\beta$ -Naphthol mit 5 g Lignin unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure im Porzellantiegel bei 180 bis 200° zusammenschmolzen und die Schmelze 2 Stunden bei 200° gehalten. Es entwichen Wasser, Gas und Naphthol; nach dem Erkalten wog die Schmelze 10 g. Für die Berechnung der Ausbeuten wurde angenommen, daß der Verlust lediglich aus heraussublimiertem Naphthol bestehe. Die Autoren geben nachstehende Zusammenstellung der Ausbeuten.

Tabelle 66.

	g	Auf die Schmelze bezogen %	Auf Lignin bezogen %
In Chloroform unlöslich . . . . .	0,4	8	16
Ätherniederschlag . . . . .	1,5	30	60
Petrolätherniederschlag . . . . .	0,6	12	24
Rückstand . . . . .	2,3	46	—
Aufarbeitungsverlust . . . . .	0,2	4	—

Die Aufstellung bezieht sich auf 5 g der Schmelze. Im Rückstand ist auch Merolignin enthalten. Da trotzdem bereits durch die ersten drei Zahlen das angewendete Lignin zu 100% gedeckt erscheint, folgern die Autoren, daß  $\beta$ -Naphthol in die beiden Niederschläge eingetreten ist.

Der Ätherniederschlag ist ein hellbraunes Pulver, das von 155° an unter Zersetzung schmilzt. Das Produkt ist in Sodalösung unlöslich, löslich in warmer Kalilauge von 7%. Es enthält im Mittel 74,2% C, 5,2% H und 9,3% OCH<sub>3</sub>. Die Zahlen stimmen sehr gut auf eine Formel C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>·OCH<sub>3</sub> oder auf ein Vielfaches.

Die Petrolätherfällung ist ein ockergelbes, leicht zersetzliches amorphes Präparat. Sie schmilzt bei 160—168° unter Zersetzung. Bei der Analyse liefert die Methoxylbestimmung schwankende Werte, nämlich 7,2—8,7%. Die Elementarzusammensetzung betrug im Mittel 77,4% C und 5,2% H. Dies stimmt auf eine Formel  $(C_{18}H_{14}O_3)_x$ .

Mit Phloroglucin-Salzsäure gibt der Ätherniederschlag eine dunkelbraune Färbung, der Petrolätherniederschlag eine leichte Rotfärbung. Beim Aufarbeiten der Schmelzen wurde blaue Fluorescenz der Lösungen beobachtet. Den bewirkenden Stoff zu isolieren war schwierig. Seine Gewinnung gelang am besten bei einem Versuche mit 300 g technischen Lignins.

Bei diesem Versuche wurde die Schmelze mit Benzin extrahiert, aus der Benzinslösung durch Abkühlen zunächst ein großer Teil des  $\beta$ -Naphthols abgeschieden, das Filtrat stark eingedampft und intensiv gekühlt und auf diese Weise das Merolignin, das dritte Produkt der Spaltung, gewonnen.

Die aus Alkohol umkristallisierte Verbindung schmilzt bei 205—206° und enthält entsprechend der Formel  $C_{22}H_{14}O$  im Mittel 89,6% C und 4,8% H. Sie ist löslich in Chloroform, Äther, Petroläther, unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol. Merolignin liefert mit Brom in Chloroformlösung ein hellrotes Bromprodukt, bei dessen Entstehung anscheinend keine Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgt; eine solche tritt aber beim Trocknen ein. Die Verbindung glänzt goldähnlich, schmilzt bei 260—267° und liefert bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel  $C_{21}H_{14}Br_3$  stimmen. Mit konzentrierter Salpetersäure entsteht ein Nitroprodukt, welchem nach den Analysen die Formel  $C_{18}H_{11}O_3N$  zukommt. Eine Carbonylgruppe läßt sich im Merolignin nicht nachweisen, sein Sauerstoff scheint sich in oxydischer Form zu befinden.

## VII. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der chemischen Forschung.

Durch die Darstellung der ersten 6 Kapitel dieses Buches zieht sich wie ein roter Faden der Gedankengang der klassischen organischen Chemie.

Der organische Chemiker erblickt in den Substanzen, welche im Ablauf der Lebensprozesse auftreten, chemische Verbindungen oder Gemenge von solchen. Die einzelne chemische Verbindung nun ist es, auf welche die klassische organische Chemie ihr besonderes Augenmerk richtet; sie kann durch geeignete Anwendung der organisch-chemischen Methoden in ihrer Konstitution vollständig aufgeklärt werden. Alle

Eigenschaften einer Substanz sind durch ihre Konstitution durchaus bestimmt; und der Weg zur vollkommenen Erforschung der einzelnen Verbindung ist durch zahlreiche klassische Untersuchungen vorgezeichnet. Der Körper, um den es sich handelt, muß zunächst in seiner besonderen Individualität erkannt werden. Schon die Lösung dieser Aufgabe, welche durch qualitative Reaktionen, etwa durch Anwendung sogenannter Gruppenreagenzien, bewerkstelligt werden kann, bietet wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung der fraglichen Verbindung. Ein in der Natur vorkommender Körper kann so beispielsweise als Zucker, als Alkaloid, als Eiweißstoff erkannt werden. Ist nun in einem Gebilde des Lebensprozesses eine Substanz in ihrer besonderen Individualität gegen andere Substanzen abgegrenzt worden, so muß sie in reinem Zustande isoliert und analysiert werden. Die Analyse ergibt weitere Anhaltspunkte dafür, in welche der großen Gruppen des Systems der organischen Chemie die fragliche Substanz einzureihen ist. Ob die Substanz in die Reihe der aliphatischen oder in die Reihe der aromatischen Verbindungen gehört, kann, wie bekannt, oft schon durch die Analyse entschieden werden. Durch Darstellung von Derivaten der Substanz lernt der Forscher dann weiterhin Zahl und Art besonderer Gruppen des Moleküls kennen. Durch schärfere Einwirkungen, wie Oxydation, Reduktion, Hydrolyse und andere Operationen wird festgestellt, welche größeren Bausteine das Molekül der untersuchten Verbindung zusammenfügen. Die durch die Gesamtheit der angestellten Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse finden ihre Zusammenfassung und Krönung in der Aufstellung einer Konstitutionsformel. Durch die Synthese der fraglichen Verbindung findet schließlich die aufgestellte Konstitutionsformel ihre endgültige Bestätigung.

Dieser Gedankengang hat seinen Wert vor allem bei kristallinen Verbindungen erwiesen. Bei amorphen Stoffen, wie es die Eiweißkörper, die höheren Kohlehydrate und andere wichtige Naturprodukte sind, erscheinen bereits die ersten Schritte auf dem Wege zweifelhaft in ihrem Werte und unsicher in ihrem Erfolge. Die Eigentümlichkeiten des kolloiden Charakters lassen in solchen Fällen viele Bedenken gerechtfertigt erscheinen und viele der klassischen organischen Chemie fremde Fragestellungen notwendig werden. Immerhin ist auch in diesem Falle die, man möchte sagen, naive experimentelle Arbeit doch wohl wertvoller als die skeptische Kritik. Und wirklich haben sich, wie die Darstellung der ersten 6 Kapitel zeigt, zahlreiche organische Chemiker damit beschäftigt, das Lignin in seinem natürlichen Vorkommen zu erkennen, es zu isolieren und mit dem Rüstzeug der organischen Chemie seine Konstitution zu enträtseln. Die Tatsachen, welche die chemische Forschung beim Studium des Lignins gefunden hat, sind bereits dar-

gestellt worden. Nunmehr soll versucht werden, vom Standpunkte des organischen Chemikers aus diese Tatsachen zu einem Bilde von der Konstitution des Lignins zusammenzufügen.

## 1. Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen.

### a) Die Ligninreaktionen.

Schon die im 1. Kapitel mitgeteilten qualitativen Reaktionen, die sogenannten Ligninreaktionen, haben vielfach Anlaß zu vergleichenden Untersuchungen, zu Erörterungen und Vermutungen gegeben. Von vornherein besteht sicherlich die Möglichkeit, daß die „Ligninreaktionen“ mit dem genuinen Lignin entweder gar nichts zu tun haben oder mit ihm nur lose zusammenhängen. Vom Standpunkte solcher Vermutungen aus haben zahlreiche Autoren die Ligninreaktionen auf größere oder geringere Mengen aromatischer Stoffe im Holze zurückgeführt. So haben schon 1874 TIEMANN und HAARMANN<sup>1)</sup> die Holzreaktionen auf das Koniferin bezogen. M. SINGER<sup>2)</sup> war wohl der erste, der die Ligninreaktionen durch die Anwesenheit von Vanillin im Holze zu erklären versuchte. Nach ihm hat eine große Anzahl von Forschern sich immer wieder diese Hypothese zu eigen gemacht. Später hat A. IHL<sup>3)</sup> auch an Zimtaldehyd, Eugenol, Safrol und Anethol gedacht. Die älteren Vermutungen, insbesondere die Vanillinhypothese, sind von E. NICKEL<sup>4)</sup>, sowie von T. SELIWANOFF<sup>5)</sup> kritisch behandelt worden. Wegen der unleugbaren Differenzen, welche sowohl die Phloroglucinprobe als auch die Anilinprobe beim Holze und beim Vanillin zeigen, lehnen diese Autoren die Vanillinhypothese ab; an irgendwelche aromatische Aldehyde als Träger der Ligninreaktionen denken sie allerdings. ZECHMEISTER<sup>6)</sup> bemerkt 1913, daß die Annahme beigemischter, niedrig-molekularer Aldehyde den Löslichkeitsverhältnissen nicht gerecht werden würde. Ganz neuerdings führt auch noch E. CROCKER<sup>7)</sup> die Ligninreaktionen auf Spuren eines begleitenden Aldehydes zurück.

Die Aldehydvermutung ist schon vor Jahren von F. CZAPEK<sup>8)</sup> experimentell geprüft worden; seine Arbeit findet sich in der Literatur sehr oft zitiert, scheint aber gleichwohl in einem wichtigen Teile in Vergessenheit geraten zu sein. CZAPEK hat die Phloroglucinprobe mit einer großen Anzahl nahe verwandter Körper ausgeführt; die Ergebnisse dieser Prüfung sind in der nachfolgenden Tabelle 67 enthalten.

<sup>1)</sup> B. 7, 608 (1874); 8, 1136 (1875).    <sup>2)</sup> M. 3, 395 (1882).

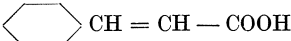
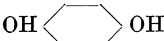
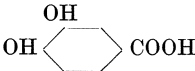
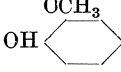
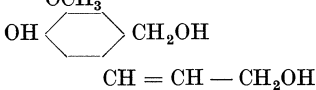

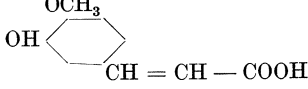
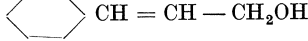
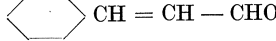
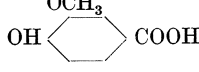
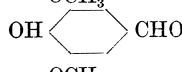
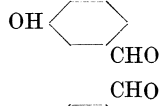
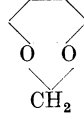
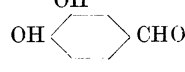
<sup>3)</sup> Ch. Z. 13, 432, 560 (1889); 15, 201 (1891).    <sup>4)</sup> Ch. Z. 11, 1520 (1887).

<sup>5)</sup> Bot. C. 45, 279 (1891).    <sup>6)</sup> Diss. Zürich (1913), S. 24.

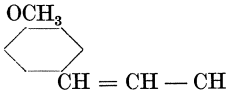
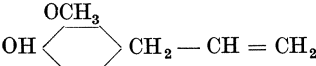
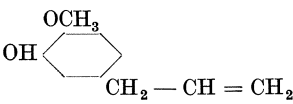
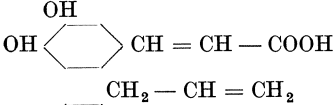
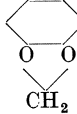
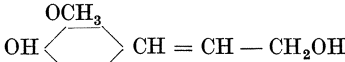
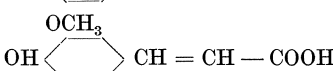
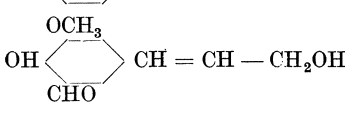
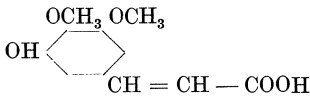
<sup>7)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 13, 625 (1921); C. 1921, IV, 923.

<sup>8)</sup> H. 27, 154 (1899).

Tabelle 67.

Nr.	Name	Formel	Phloroglucin-reaktion
1	Zimtsäure	 $\text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$	negativ
2	Brenzkatechin		„
3	Protokatechusäure		„
4	Guajakol		„
5	Vanillylalkohol		„
6	Cubebin		„
7	Hesperitinsäure		„
8	Zimtalkohol		gelbrot
9	Zimtaldehyd		dunkelrot
10	Vanillinsäure		orangerot <sup>1)</sup>
11	Vanillin		morgenrot
12	Isovanillin		„
13	Piperonal		„
14	Protokatechualdehyd		„

<sup>1)</sup> Eigene Beobachtung.

Nr.	Name	Formel	Phloroglucin- reaktion
15	Anethol		rot
16	Eugenol		kirschrot
17	Chavibetol		„
18	Kaffeesäure		blaurot
19	Safrol		rot, genau wie bei Holz
20	Koniferylalkohol		rot, wie bei Holz
21	Ferulasäure		rot, wie bei Holz
22	Aldehydkoniferyl- alkohol		rot, wie bei Holz
23	Syringenin		rot, wie bei Holz

Durch seine gründliche Untersuchung wurde CZAPEK zu dem Schlusse veranlaßt, „daß man aus dieser Ligninreaktion allein nicht auf einen Aldehyd schließen darf, und daß ferner keine bestimmte Atomgruppe durch diese Farbenreaktion angedeutet wird.“ Nach der Tabelle kann ja die Probe bei Phenolen, bei Alkoholen, Aldehyden, Aldehydalkoholen und Säuren eintreten. Nur im allgemeinen bemerkt CZAPEK, daß die Untersuchung der Anilinprobe ähnliche Verhältnisse offenbart. Immerhin möchte man aus der angeführten Tabelle vielleicht doch schließen, daß das Eintreten der Phloroglucinreaktion vor allem bei 1, 2, 4-substituierten Phenolen begünstigt ist, besonders dann, wenn sich in p-Stellung zu einem Phenolsauerstoff — die Hy-

droxylgruppe muß nicht frei sein — eine Seitenkette mit Doppelbindung befindet. Doch gilt auch diese Formulierung nicht ohne Ausnahme.

Vom Standpunkt der Aldehydvermutung aus ist auch von L. ZECHMEISTER<sup>1)</sup> eine größere Untersuchung ausgeführt worden. ZECHMEISTER denkt bei der Anilinreaktion an die Bildung einer SCHIFFSchen Base aus dem Amin und einem im Holz vorhandenen Aldehyd. Die beobachtete Farbenercheinung könnte auf chinoiden Charakter hinweisen. Zur Untersuchung gelangten auch aromatische Glukoaldehyde; denn vielleicht, meint ZECHMEISTER, hängt ja am Holzaldehyd Cellulose. An Stelle des unzugänglichen Cellulose-Aldehyds untersuchte er Helicin und Glukovanillin. Die Hauptfragen, die durch die Holzreaktion angeregt wurden, waren die folgenden: Gibt es chinoid konstituierte Anile und Anilsalze? Ist deren Säurebeständigkeit so groß wie die Holzfärbung? Ist das Verhalten der Anile von Glukoaldehyden dem Anil des Holzaldehyds ähnlich? Die Untersuchung ergab, daß die bei der Holzreaktion entstehende Base keine Eigenfarbe besitzen könne, da die Holzfärbung mit Anilin durch Alkali zerstört wird. ZECHMEISTER fand, daß bei Oxyaldehyden die Chlorhydrate der Anile gelbe Eigenfarbe besitzen, gleichgültig, ob eine chinoide Struktur der Base denkbar ist oder nicht. Für die Anlagerungsstelle der Salzsäure kommen angesichts der starken Farbe der Salze auch Oxoniumformeln nach F. G. POPE<sup>2)</sup>, sowie nach POPE und R. FLEMING<sup>3)</sup> in Betracht. Bei der Untersuchung der Anile der Glukoaldehyde ergab sich, daß auch bei Verwendung von überschüssigem Amin nur 1 Mol desselben reagierte; das Carbonyl des Zuckerrestes ging eine Kondensation nicht ein. ZECHMEISTER äußert folgende Anschauung: Träger der Holzreaktionen ist ein aromatischer Aldehyd, der nur in geringer Menge anwesend und an größere Gruppen gekettet ist; die Holzfärbung mit Anilinsalz ist wegen der großen Intensität der Farbe eine chinoide Reaktion, die gebildete Base selbst ist nicht chinoid; ein chinoides Isomeres existiert kaum, weil die Hydroxyle mit Kohlehydraten verbunden sein werden.

Außer mit geringen Mengen aromatischer Substanzen sind die Ligninreaktionen gelegentlich auch mit Pentosan in Zusammenhang gebracht worden. Allein hier ist doch ein wesentlicher Unterschied zu konstatieren; die Pentosen geben nämlich die Phloroglucinprobe erst beim Erhitzen, auch ist der Verlauf der Pentosenreaktion ein durchaus anderer.

Von denjenigen Forschern, welche in den Ligninreaktionen „Spurenreaktionen“ erblicken, ist oftmals versucht worden, den angenom-

---

<sup>1)</sup> Diss., Zürich 1913.

<sup>2)</sup> Soc. **95**, 441 (1909.)

<sup>3)</sup> Soc. **95**, 1943 (1909.)

menen Träger der Reaktionen zu isolieren. CZAPEKS<sup>1)</sup> Hadromal, im vorigen Kapitel bereits besprochen, ist hier zu erwähnen. Die Vermutungen, welche CZAPEK an das Hadromal knüpfte, konnten jedoch von anderen Forschern nicht geteilt werden. Ähnliches gilt auch für die Annahmen von V. GRAFE<sup>2)</sup>; nach ihm befindet sich die Holzsubstanz mit der Cellulose in ätherartiger Verbindung und besteht aus bedeutenden Mengen Vanillin, Methylfurfurol, Brenzkatechin und Koniferin. Nach POTTER<sup>3)</sup> soll die Substanz, welche die Ligninreaktionen gibt, aus den innersten Verdickungsschichten der Holzzellmembranen schon mit kochendem Wasser extrahiert werden können. Neuerdings hat auch H. WICHELHAUS<sup>4)</sup> versucht, die Substanzen des Holzes, welche Farbenreaktionen geben, zu isolieren. Zu diesem Zwecke behandelt er Holz mit überhitztem Wasserdampf bei 180° unter Druck. Er arbeitete auch so<sup>5)</sup>, daß er Holz mit trockenem Salzsäuregas zusammenbrachte, sodann die Salzsäure möglichst durch Kohlensäure oder Wasserstoff verdrängte und schließlich mit Alkohol auszog. Er meint so „Chromogene“ isoliert zu haben.

Für die Annahme, daß die Ligninreaktionen den Charakter von Spurenreaktionen haben, spricht die Tatsache, daß bei verschiedenen Reaktionen nur ein sehr geringer Verbrauch an Reagens festzustellen ist. Insbesondere scheint bei den Aminreaktionen der Verbrauch an der zugesetzten Base sehr gering zu sein. Die Phloroglucinreaktion ist nach wiederholter Feststellung zwar mit einem nicht unbeträchtlichen Verbrauch an diesem Phenol verknüpft; allein es scheint, daß in diesem Falle gerade die charakteristische Farbenreaktion von einer nur sehr geringen Menge des zugefügten Phenols bewirkt wird und daß die Hauptmenge des verbrauchten Phenols mit der Farbenreaktion nichts zu tun hat. Zur Erklärung des geringen Verbrauches an Reagenzien bei den Ligninreaktionen könnte man auf das große Molekül des Lignins hinweisen. Im übrigen steht das Verhalten des Lignins wohl nicht ohne Analogie da; z. B. rühren nach eigener Beobachtung bei der so charakteristischen Eisenchloridreaktion der Phenole die auftretenden Färbungen manchmal von nur sehr geringen Mengen veränderter Substanz her.

Daß man so häufig den Träger der Ligninreaktionen außerhalb des Ligninkomplexes suchte, hat seinen Grund zum guten Teile darin, daß die isolierten Ligninpräparate nach älteren Literaturangaben keine Ligninreaktionen geben sollen. So bemerkt KLASON<sup>6)</sup>, daß ein gereinigtes Kalksalz der Ligninsulfonsäure keine einzige Farbenreaktion gibt. Dies kann nach KLASON darauf beruhen, „daß die Gruppe,

<sup>1)</sup> l. c.    <sup>2)</sup> l. c.    <sup>3)</sup> Ann. of Botany 18, 111 (1904).

<sup>4)</sup> H. WICHELHAUS und M. LANGE, B. 49, 2001 (1916).

<sup>5)</sup> Ch. Z. 47, 865 (1923).    <sup>6)</sup> Beiträge S. 19.



die durch die schweflige Säure gebunden wird, . . . dieselbe ist, die die Färbung hervorruft. Es könnte auch darauf beruhen, daß die Färbungen von dem ungefähr die Hälfte der Menge betragenden Teil des Lignins hervorgerufen werden, der nicht einen Bestandteil dieses Salzes ausmacht,“ vielmehr in den Mutterlaugen dieses Salzes sich befand. KLASON ist „geneigt zu glauben, daß die Stoffe, welche die Farbenreaktion des Holzes verursachen, in sehr untergeordneter Menge vorkommen.“ F. FISCHER<sup>1)</sup> sagt gelegentlich, daß der von ihm bearbeitete Holzverzuckerungsrückstand die Ligninreaktionen nicht gebe. Neuerdings hat jedoch E. HÄGGLUND<sup>2)</sup> bei einem vorsichtig bereiteten Salzsäurelignin die Ligninreaktionen wieder finden können. Ebenso haben A. FRIEDRICH und J. DIWALD<sup>3)</sup> beim Arbeiten mit einer alkoholischen Lösung ihres „Primärlignins“ die Ligninreaktionen beobachten können. Endlich zeigt auch die auf Seite 81 mitgeteilte vergleichende Untersuchung der Farbenreaktionen verschiedener Ligninpräparate des Fichtenholzes, daß man bei geeigneter Ausführung die Ligninreaktionen in vielen Fällen zwar etwas modifiziert, jedoch wohl erkennbar auch an den isolierten Ligninpräparaten wieder finden kann. Durch die zuletzt mitgeteilten Beobachtungen hat die alte Frage vielleicht doch ein anderes Gesicht bekommen. Es gibt also Ligninreaktionen, die ihren Namen tatsächlich verdienen. Diese Reaktionen sind jedoch nicht strenge spezifisch, sondern werden in gleicher oder ähnlicher Weise auch von verschiedenen substituierten Phenolen, Oxyaldehyden und ähnlichen Verbindungen gegeben. Auch stimmen die Reaktionen der isolierten Lignine nicht ganz mit den entsprechenden Reaktionen des genuinen Lignins überein. Im allgemeinen können die Ligninreaktionen aber doch auf typische Komplexe des Ligninmoleküls zurückgeführt werden; welches diese typischen Komplexe sind, läßt sich derzeit zwar mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuten, aber gewiß nicht mit Sicherheit sagen.

Über Wert und Sinn der „Ligninreaktionen“ der verholzten Zellwand läßt sich immerhin streiten. Was aber die Heranziehung der fraglichen Farbenreaktionen zur Beurteilung der Konstitution des Lignins anlangt, so bestehen da wohl nur zwei Alternativen. In dieser Hinsicht geben die Ligninreaktionen entweder gar keinen Anhaltspunkt oder einen doppelten. Wenn man nämlich überhaupt glaubt, aus den besprochenen Reaktionen etwas ableiten zu dürfen, so ist es einmal dies, daß im Lignin 1, 3, 4-substituierte Phenolkomplexe höchstwahrscheinlich irgendwie gebunden sind, und ferner dies, daß die einzelnen Ligninpräparate der Literatur sich sowohl voneinander als auch von dem genuinen Lignin irgendwie unterscheiden. Aber

<sup>1)</sup> Abh. Kohle 5, 106 (1922).

<sup>2)</sup> Arkiv f. Kemi 7, 1 (1918) C. 1921 II, 573.

<sup>3)</sup> l. c.

nochmals sei hervorgehoben, daß man in Sachen dieser Schlüsse verschiedener Meinung sein kann; und die Aufschlüsse, welche das Studium der Farbenreaktionen bieten kann, sind mit den obigen Bemerkungen wohl erschöpfend umschrieben.

#### b) Fragen und Ergebnisse der quantitativen Analyse.

Was zunächst die Vorfragen der Analyse betrifft, so ist es natürlich mißlich, daß Kriterien für die Reinheit und die Einheitlichkeit der einzelnen Präparate nur schwer anzugeben sind. Was speziell die Reinheit der Präparate betrifft, so gehen die Ansichten manchmal sehr auseinander. Der Gehalt an Pentosan, den man einigen Ligninpräparaten zuschreibt, ist gelegentlich als chemisch gebunden, gelegentlich als Verunreinigung angesehen worden. Die Tatsachen sind folgende:

Einige Ligninpräparate der Literatur liefern bei der Destillation mit Salzsäure flüchtige Verbindungen, welche unlösliche Phloroglucide geben. Aus Pentosanen entsteht unter diesen Umständen Furfurol; und durch die quantitative Bestimmung des Furfurols als unlösliches Phloroglucid kann die Menge des vorhandenen Pentosans bestimmt werden. Insbesondere für verschiedene WILLSTÄTTER-Lignine hat man mit Hilfe der genannten Methode wechselnde Mengen von Pentosan berechnet. In dem speziellen Falle dieses Lignins ist eine Kritik der Vorgangsweise bereits gegeben worden. Hier sollen einige allgemeine Bemerkungen über die Pentosanbestimmung Platz finden.

Gerade in jüngster Zeit sind einige bereits genannte experimentelle Untersuchungen über die Pentosanbestimmung erschienen. F. W. KLINGSTEDT<sup>1)</sup> fand, daß eine genauere Analyse bei Stoffen, die nicht aus einigermaßen reinen Pentosen oder Pentosanen bestehen, mit der Phloroglucinmethode überhaupt nicht durchführbar ist. Um auch nur annähernd richtige Resultate zu erhalten, muß man so verfahren, daß die Destillation nach der eben erfolgten Zersetzung der Pentosane sogleich abgebrochen wird. Die Destillate sollen bei Zellstoffen und Vegetabilien nicht über 150—180 ccm betragen. Den Verlauf der Zersetzung kann man mit Phloroglucin-Salzsäure verfolgen. Die Fällung ist bei Zimmertemperatur vorzunehmen — dies ist wohl stets geschehen —, der Niederschlag ist zur Entfernung der Phloroglucide des Oxymethylfurfurols sowie des Methylfurfurols mit Alkohol zu extrahieren. Auch W. GIERISCH<sup>2)</sup> hat sich kürzlich mit der Pentosanbestimmung im Holze beschäftigt. Er fand, daß die Furfurolabspaltung aus Xylose bereits nach 5 ccm Destillat die volle Höhe erreichte, während die Abspaltung von Methylfurfurol erst später einsetzt und bei ca. 35 ccm Destillat den Höchstwert erlangt. Ähnliches gilt für die Bil-

<sup>1)</sup> Fr. 66, 129 (1925).

<sup>2)</sup> Cell. 6, 61, 81 (1925).

dung von Oxymethylfurfurol aus Cellulose und Monosacchariden. Nach W. GIERISCH eignet sich das Phloroglucidverfahren nur zur Bestimmung der Summe aller 3 Furfurole; denn Oxymethylfurfurol ist nur teilweise in Alkohol löslich. Die Furfurolausbeute ist auch von der Größe der Einwage abhängig. Die Bildung des Furfurols ist zwischen 30 und 60 ccm Destillat am stärksten und hört nach dem Abdestillieren von 150 ccm bereits auf. GIERISCH schlägt vor, zur Bestimmung eine Einwage von ca. 2 g zu verwenden, diese mit der siedenden Säure zu übergießen und ohne nachzufüllen 120 ccm Destillat überzutreiben. Die Fällung wäre sodann mit Barbitursäure statt mit Phloroglucin vorzunehmen.

Wie aus der Originalliteratur ersichtlich ist, sind die bisherigen Pentosanbestimmungen bei Ligninpräparaten ohne Berücksichtigung und ohne Kenntnis der von KLINGSTEDT sowie von GIERISCH gemachten Feststellungen erfolgt; übrigens wären auch die Bemerkungen von Abschnitt 2 des 3. Kap. zu beachten, zumal die Pentosanfrage anscheinend nur für WILLSTÄTTER-Lignin von Interesse ist. Es müßten daher zunächst wohl die Pentosanbestimmungen wiederholt werden, ehe man aus wirklichen oder vermeintlichen Pentosanwerten irgendwelche Schlüsse zieht. E. HÄGGLUND<sup>1)</sup> glaubte, einen konstanten Pentosangehalt im WILLSTÄTTER-Lignin annehmen zu dürfen; er denkt an eine bestimmte stöchiometrische Beziehung zwischen Arabinose und Lignin. HEUSER<sup>2)</sup> hingegen hält das Pentosan nur für eine schwer entfernbare Verunreinigung. Seit wir aus den interessanten Untersuchungen von E. HÄGGLUND wissen, daß WILLSTÄTTER-Lignin von Mineralsäuren noch weit stärker angegriffen werden kann, als den Ergebnissen der Bestimmung von TOLLENS und KRÖBER entspricht, und daß ferner die bei der Destillation mit Salzsäure entweichenden Substanzen, wie dies auch aus den erwähnten Arbeiten von KLINGSTEDT und von GIERISCH hervorgeht, keineswegs ausschließlich Furfurol sind, wäre eine erneute und kritische Untersuchung der Angelegenheit dringend nötig.

Die Einheitlichkeit der einzelnen Ligninpräparate ist durch die Daten der Analyse natürlich nicht zu entscheiden. Immerhin macht sich beispielsweise ein hoher Gehalt an Kohlehydraten, wie er bei mangelhaftem Aufschluß vorhanden sein mag, in der Elementarzusammensetzung doch bemerkbar. Hierüber vgl. man die Tabelle 70. Wenn man von dieser Möglichkeit einer Verunreinigung absieht, so bleibt doch noch die Frage nach der Einheitlichkeit des einzelnen Präparates offen. Diese Frage ist häufig, und nicht immer mit dem gleichen Resultate bearbeitet worden. Manche Präparate werden als

---

<sup>1)</sup> Cell. 4, 73 (1923).

<sup>2)</sup> Cell. 4, 77 (1925).

gleichen Resultate bearbeitet worden. Manche Präparate werden als einheitlich angesehen. Im Falle der aus Flachs gewonnenen Ligninsäure kann sich diese Annahme insofern auf experimentelle Befunde stützen, als bei der fraktionierten Fällung der acetonischen Lösung mit Salzsäure sich keine analytischen Unterschiede zeigten. Andererseits zeigen die älteren Versuche von G. LANGE und die neueren von B. HOLMBERG, — vgl. die Seiten 61 und 38 — daß auch bei geringen Unterschieden in der Elementarzusammensetzung ein scheinbar markanter Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen bestehen kann, indem es alkohollösliche und alkoholunlösliche Ligninsäuren gibt. Allerdings lassen sich diese beiden Formen ineinander überführen. Im Falle der Ligninsulfonsäuren wurde der Nachweis erbracht, daß diese Isolierungsform des Lignins kein einheitliches Präparat darstellt. In diesem Ligninpräparate liegt vielmehr eine Mischung hochmolekularer Substanzen vor, die bei der quantitativen Analyse nach den Untersuchungen von M. HÖNIG und J. SPITZER — vgl. S. 63 — deutliche Unterschiede zeigten. Die einzelnen bei der Zerlegung des Ausgangsmaterials erhaltenen Präparate wiesen jedoch untereinander sehr ähnliche Eigenschaften auf. Auch die Untersuchungen von MELANDER sind hier nochmals zu erwähnen. Diese Tatsachen gestatten indes eine doppelte Deutung. Man kann daran denken, daß bei dem Kochprozeß mehrere isomere Säuren entstanden sind. Auch kann das Reaktionsprodukt durch die Zahl der eingetretenen Sulfonsäuregruppen kompliziert werden. Es gibt aber auch noch eine zweite Möglichkeit, welche nicht im Produkt, sondern im Ausgangsmaterial begründet ist. Wenn nämlich bereits das genuine Lignin nicht einheitlich ist, so besteht von vornherein die Möglichkeit zur Entstehung mehrerer Sulfonsäuren. Eine derartige Auffassung hat sich P. KLASON gebildet; seine Auffassung wird von manchen anderen Forschern, insbesondere von E. HÄGGLUND, geteilt. P. KLASON<sup>1)</sup> nimmt im Holze ein  $\alpha$ - und ein  $\beta$ -Lignin an. Diese beiden erkennt er in der Ablauge des Sulfitkochprozesses als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ligninsulfonsäure wieder. (Hierzu vgl. S. 88ff. sowie im folgenden.) Die erstere Säure läßt sich nach seiner Auffassung quantitativ durch  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydrat in saurer Lösung ausfällen. Diese Fällung wurde nun bei einer speziellen Untersuchung in mehrere Fraktionen zerlegt und analysiert. Analytische Unterschiede zeigten sich nicht, weshalb KLASON die Einheitlichkeit des Präparates annimmt; auch gibt er an, daß es kristallisiert sei. Im Widerspruch mit der dargelegten Auffassung von P. KLASON stehen die Angaben von CH. DORÉE und L. HALL<sup>2)</sup>, welche in der Aufschlußlauge des Verfahrens von C. F. CROSS und A. ENGELSTAD keine  $\beta$ -Säure zu finden vermochten.

---

<sup>1)</sup> B. 53, 1864 (1920).<sup>2)</sup> Soc. Ind. 43, 257 (1924).

Es ist, wie man sieht, nicht leicht, über die Einheitlichkeit des zur Analyse bestimmten Ligninpräparates eine sichere Aussage zu machen. Die praktische analytische Untersuchung ist ferner erschwert durch den nicht immer genügend berücksichtigten Umstand, daß Ligninpräparate etwas hygroskopisch sind. Diese Schwierigkeit besteht vielleicht auch bei der Analyse der Hölzer; und wenn man den Wasserstoffwert des genuinen Lignins durch die Berechnung nach der Mischungsregel ermitteln will, so kann man durch diese Fehlerquelle zu einem sehr entstellten Resultat gelangen. Die Anwendung der Mikroanalyse sei sehr empfohlen; schon aus dem Grunde, weil sich der Mikroanalytiker leichter zu einer größeren Anzahl von Analysen entschließt, die angesichts des Charakters der untersuchten Präparate besonders erwünscht ist. Eine sehr notwendige Ergänzung der analytischen Daten bietet die Bestimmung des Molekulargewichtes. Zur Auswertung der Ergebnisse der Elementaranalysen ist die annähernde Kenntnis der Molekülgröße unerläßlich. Es seien daher zunächst die spärlichen bisher ausgeführten exakten Untersuchungen über diesen Punkt tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle 68.

Nr.	Präparat	Methode	Mittleres Molekulargewicht	Zahl der Bestimmungen	Autor
1	Ligninsäure	Gefrierpunktserniedrigung in Phenol	874	4	BECKMANN und LIESCHE
2	Ligninsäure	Siedepunktserhöhung in Eisessig	828	5	BECKMANN und LIESCHE
3	Bisulfitverb. des Primärlignins	Osmotische Methode	565 (M 795	1	FRIEDRICH und DIWALD
4	Nitrolignin	Gefrierpunktserniedrigung in Phenol	810	1	FISCHER und TROPSCH
5	Acetyllignin	Gefrierpunktserniedrigung	980	4	POWELL und WHITTAKER

Trotz der Bedenken, welche gegen die Auswertung der Methoden zur Ermittlung des Molekulargewichtes bei hochmolekularen Stoffen geäußert wurden, berechtigt die relativ gute Übereinstimmung bei so verschiedenen Präparaten, Methoden und Analytikern, wie sie die vorstehende Tabelle zeigt, doch wohl zu einer Aussage über die Größe des Ligninmoleküls.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse gestatten mancherlei Schlüsse auf den chemischen Charakter der untersuchten Präparate. Eine Zusammenstellung durchschnittlicher Analysenwerte ist bereits in Tabelle 22 erfolgt; dort ist auch darauf hingewiesen, daß die einzelnen

Ligninpräparate sich von dem genuinen Lignin in ihrer Elementarzusammensetzung sowie in ihrem Methoxylgehalte mehr oder weniger unterscheiden. In Fortführung der Erörterungen von Abschnitt 3 des 3. Kap. sei nunmehr die Frage behandelt, in welchem Verhältnis sich die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffwerte zueinander befinden. Die zahlenmäßigen Unterlagen sind in der nachfolgenden Tabelle 69 mitgeteilt. In dieser Tabelle sind zunächst die Angaben der Tabelle 22 weiter vereinfacht worden, indem für die einzelnen Ligninpräparate ohne Rücksicht auf ihre Herkunft Mittelwerte gebildet wurden. Die Betrachtung der Tabelle 22 erweist die mathematische Berechtigung dieses Vorgehens.

Tabelle 69.

Nr.	Bezeichnung	C	H	O <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C:H	C:O	C:H	C:O
1	Genuines Lignin	63,1	5,9	31,0	21,5	1:1,12	1:0,35	1:0,98	1:0,42
2	Lignin								
	WILLSTÄTTER	64,4	5,9	29,8	14,4	1:1,09	1:0,34	1:1,01	1:0,37
3	Lignin KÖNIG . .	68,8	5,0	26,3	15,3	1:0,87	1:0,29	1:0,76	1:0,31
4	Ligninsäure . . .	61,6	5,6	33,3	14,3	1:1,06	1:0,40	1:1	1:0,44
5	Ligninsulfonsäure	66,3	6,4	27,3	14,8	1:1,16	1:0,29	1:1,07	1:0,33
6	Primärlignin . .	63,2	6,5	30,3	21,0	1:1,23	1:0,35	1:1,12	1:0,41
7	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> . . . .	44,4	6,2	49,4		1:1,67	1:0,84		
8	(CH <sub>2</sub> CO) . . . .	57,1	4,8	38,1		1:1,01	1:0,5		
9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> . . . .	65,5	5,5	29,0		1:1,01	1:0,33		
10	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> . . . .	62,5	4,2	33,3		1:0,81	1:0,4		

Die letzten zwei Spalten zeigen die Atomrelationen, welche sich ergeben, wenn der Methoxylgehalt der Ligninpräparate rechnerisch eliminiert wird.

Die Tabelle zeigt, daß alle Ligninpräparate Substanzen von ungesättigtem Charakter und hohem Sauerstoffgehalte sind. Der Vergleich der Zahlen für die einzelnen Ligninpräparate mit den Zahlen für Kohlehydrate lehrt, daß am Aufbau der Ligninkomponente die Kohlenhydrate nicht in erheblichem Maße mitwirken können; dies geht aus Nr. 7 der Tabelle wohl deutlich hervor. Nr. 8 der Tabelle ergibt, daß auch die Atomgruppierung CH<sub>2</sub>CO nicht in sehr ausgedehntem Maße, nicht als entscheidend für die Konstitution des Ligninkomplexes, in Betracht kommt. Polymere Brenzkatechine, weit weniger gut polymere Furfurole, könnten, analytisch betrachtet, wohl vorliegen; dies zeigen Nr. 9 und 10. Die Betrachtung der Atomrelationen C:H und C:O legt am nächsten, in den Ligninen Substanzen von cyclischem Charakter zu erblicken. Die Anwesenheit von Methoxylgruppen begünstigt diese Annahme noch. Berücksichtigt man die Molekulargröße, so kämen außer partieller Hydrierung von Kernen auch gesättigte Seitenketten in Frage. Von der Atomrelation der Terpene, C:H = 1:1,6, ist übrigens der entsprechende Quotient bei allen Ligninen bemerkens-

wert weit entfernt. Die Elementarzusammensetzung der Lignine kommt einem aromatischen Bau, wie man im allgemeinen sagen kann, in allen Fällen nahe.

Es sei noch erwähnt, daß die Elementaranalysen durch Anwesenheit von Kohlehydraten beeinflusst werden können. Die nachfolgende Tabelle zeigt, wie die Analysendaten des genuinen Lignins durch die Anwesenheit von Pentosan verändert werden.

Tabelle 70.

	C	H	O
Genuines Lignin . . . . .	63,1	5,9	31,0
mit 1% Pentosan . . . . .	62,9	5,9	31,2
„ 5% Pentosan . . . . .	62,2	5,9	31,9
„ 10% Pentosan . . . . .	61,3	5,9	32,8

Verschiedene ältere Autoren haben die Elementarzusammensetzung des genuinen Lignins berechnet; hierüber findet sich bei KÖNIG und RUMP eine Tabelle. Die betreffenden Werte zu berücksichtigen, wäre fehlerhaft, da sie einer Zeit entstammen, in der man als „Lignin“ alles zusammenfaßte, was nicht Cellulose war.

Nach der Betrachtung der gemeinsamen Züge, welche sich aus dem Analysenmaterial ergeben, seien nunmehr die analytischen Unterschiede zwischen den einzelnen Ligninpräparaten näher erörtert.

Zweifellos unterscheiden sich die Ligninpräparate der Literatur in ihrer Elementarzusammensetzung sowohl untereinander als auch von dem genuinen Lignin. Immerhin sind diese Unterschiede nicht allzu beträchtlich; und es können wenigstens einige einfache Möglichkeiten ins Auge gefaßt werden, durch welche die Unterschiede bedingt sind. Um für eine solche Betrachtung einen festen Ausgangspunkt zu gewinnen, sei zunächst die hypothetische Annahme gemacht, daß in dem genuinen Lignin eine chemische Verbindung vorliege, deren Kohlenstoffskelett bei den einzelnen Isolierungsverfahren in der Hauptsache unversehrt bleibt. Abweichungen vom Kohlenstoffgehalte des genuinen Lignins können dann entweder durch Abspaltung von Methoxyl- (oder Acetyl-) Gruppen aus dem Stammkomplexe verursacht worden sein, oder die Folge von Veränderungen darstellen, welche der Wasserstoff- oder der Sauerstoffgehalt des genuinen Lignins bei der Isolierung erleidet. Es kann sich hierbei um Abspaltung oder Anlagerung von Wasser, um Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Wasserstoff handeln. Man kann die Änderungen berechnen, welche sich ergeben, wenn die eine oder die andere der erwähnten Möglichkeiten zur Wirklichkeit wird. Die Ergebnisse der betreffenden Rechnungen sind in der Tabelle 71 mitgeteilt.

Tabelle 71.

Nr.		C	H	O
1	Genuines Lignin . . . . .	63,1	5,9	31,0
2	— CH <sub>2</sub> . . . . .	62,6	5,8	31,6
3	— (CH <sub>2</sub> + COCH <sub>2</sub> ) . . . . .	63,0	5,8	31,2
4	— H <sub>2</sub> O . . . . .	64,5	5,8	29,7
5	— 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	66,1	5,7	28,2
6	— 3 H <sub>2</sub> O . . . . .	67,7	5,5	26,8
7	+ H <sub>2</sub> O . . . . .	61,7	6,0	32,3
8	+ 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	60,4	6,1	33,5
9	+ 3 H <sub>2</sub> O . . . . .	59,1	6,2	34,7
10	+ O . . . . .	61,9	5,8	32,3
11	+ 2 O . . . . .	60,7	5,7	33,6
12	+ 3 O . . . . .	59,5	5,6	34,9
13	— H <sub>2</sub> . . . . .	63,2	5,7	31,1
14	— 2 H <sub>2</sub> . . . . .	63,4	5,4	31,2
15	— 3 H <sub>2</sub> . . . . .	63,6	5,2	31,2

Was die Kohlenstoffwerte betrifft, kann man nach der Tabelle folgendes sagen: Für WILLSTÄTTER-Lignin kommt die Abspaltung von 1 Mol., für Ligninsulfonsäure die Abspaltung von 2 Mol. Wasser in Betracht, dagegen könnten bei der Entstehung der Ligninsäuren eher 1—3 Mol. Wasser addiert worden sein. Bei der Deutung der Wasserstoffwerte muß man Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Wasserstoff in Erwägung ziehen; beide Vorgänge könnten auch vereinigt die Bildung austretenden Wassers zur Folge haben. Insbesondere für die Ligninwerte von KÖNIG und RUMP kommt außer starker Wasserabspaltung — mindestens 3 Mol. — auch Abspaltung von Wasserstoff — vielleicht gleichfalls in Form von Wasser — in Frage. Die angestellten Überlegungen sind vor allem bei jenen Ligninpräparaten von Interesse; deren Ausbeute mit der Menge des genuinen Lignins gut übereinstimmt. Es ist freilich fraglich, ob die im Abschnitt I des 3. Kap. erörterten Bestimmungsmethoden des genuinen Lignins eine völlig sichere Aussage über diesen Punkt ermöglichen. Ziemlich sicher scheint jedoch zu sein, daß man wenigstens eine negative Aussage machen kann, wenn das einzelne Präparat in schlechter Ausbeute gewonnen wurde.

Aus der Tabelle 22 geht auch die auffällige Tatsache hervor, daß die meisten Ligninpräparate der Literatur sich voneinander im Methoxylgehalte kaum unterscheiden, daß sie aber sicherlich weniger Methoxyl enthalten als das genuine Lignin. Das sogenannte Primärlignin hat ungefähr denselben Methoxylgehalt, den man nach der Berechnung dem genuinen Lignin zuschreiben darf; ein Teil der Methoxylgruppen dieses Präparates erwies sich ferner als recht leicht abspaltbar. Man darf also wohl schließen, daß einzelne Methoxylgruppen im genuinen Lignin nur locker gebunden sind. Durch diesen Umstand ver-



wischt sich natürlich die Grenze, welche in Abschnitt 1 des 1. Kap. zwischen Lignin und Pektin gezogen wurde. Drei Fünftel des Methoxygehaltes des genuinen Lignins sind indes fest im Moleküle verankert und haben überhaupt den Charakter phenolischer Methoxygruppen; sie halten den verschiedensten Wirkungen gegenüber gut stand.

Aus den qualitativen Reaktionen, den Elementaranalysen und den Molekulargewichtsbestimmungen läßt sich demnach folgendes schließen. In den Ligninpräparaten liegen hochmolekulare Substanzen von stark ungesättigtem, höchstwahrscheinlich cyclischem Charakter vor. Als Einzelbausteine dieser Gebilde kommen wohl Phenolmoleküle mit ungesättigten Seitenketten oder Aldehydgruppen in Betracht. Die phenolischen Hydroxylgruppen sind zum Teil in Form ihrer Methyläther vorhanden. Im genuinen Lignin scheint es außer dem phenolischen Methoxyl auch anderes Methoxyl zu geben; denn aus den Erfahrungen bei der Isolierung des Lignins sowie aus den Erfahrungen am „Primärlignin“ geht hervor, daß die Methoxygruppen zum Teil in einer loseren Bindung vorhanden sind.

### c) Ermittlung einzelner Gruppen.

Die Isolierungsformen des genuinen Lignins, die einzelnen Ligninpräparate der Literatur, weichen sowohl voneinander als auch von dem genuinen Lignin, ihrer Stammform, in verschiedenen Beziehungen ab; diese Aussage kann man schon auf Grund der qualitativen Reaktionen sowie noch mehr der Elementaranalysen machen. Dasselbe Bild erhält man auch beim Studium von Ligninderivaten. Hierbei interessiert vor allem die Frage nach den Funktionen des Sauerstoffes im Molekül. Der Sauerstoff ist zunächst in Form von Methoxygruppen anwesend. Weiter kann man in allen Ligninen auch freie Hydroxylgruppen nachweisen. Mit Dimethylsulfat und Alkali erhält man Methylderivate, mit Essigsäureanhydrid Acetylderivate, mit Benzoylchlorid Benzoylderivate. Die Methylderivate sind meist in Alkali unlöslich. Eine solche Angabe findet sich auch für Ligninsulfonsäure, obwohl es bei dieser zweifellos auch alkalilösliche Methylderivate gibt. Die Unlöslichkeit der Methyläther in Alkali spricht sehr für Phenolhydroxyl. Allerdings ist WILLSTÄTTER-Lignin an und für sich in kalter Lauge unlöslich; und Ligninsulfonsäure scheint eine größere Anzahl von Hydroxylgruppen erst bei der Behandlung mit Alkalien entstehen zu lassen. Die Frage, ob Phenolhydroxyl wenigstens zum Teil nicht erst unter den Bedingungen der Methylierung entsteht, müßte noch untersucht werden; die Anwendung von Diazomethan böte hier eine bereits erwähnte Möglichkeit. Bemerkenswert ist noch, daß sehr verschiedene Ligninpräparate zum gleichen Grenzwert von etwa 25% Methoxyl methyliert werden können. Mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid wurden in einigen Fällen

mehr freie Hydroxylgruppen nachgewiesen als mit Dimethylsulfat und Alkali. In solchen Fällen kann es sich um alkoholische Hydroxylgruppen handeln; auch an Hydrate von Aldehyden hat man gedacht. Im „Primärlignin“ könnte vielleicht die Atomgruppierung ( $\text{HO}\cdot\text{C}\cdot\text{OCH}_3$ ) zweimal vorkommen. Damit wäre die leichte Abspaltbarkeit von zwei Methoxygruppen sowie die Bildung eines Tribenzoats — gegenüber der Möglichkeit, nur eine weitere Methoxygruppe einzuführen — erklärlich.

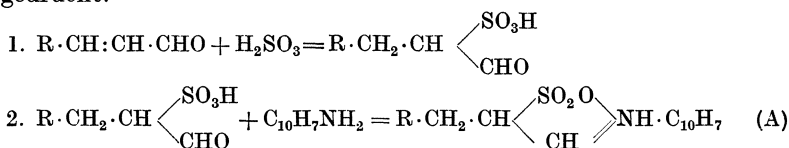
Man könnte auch an die Anwesenheit der Carbonsäuregruppe in einzelnen Ligninen denken. Die Unterscheidung zwischen Carboxyl- und Phenolhydroxyl ist jedoch nicht ganz einfach. Zur Differentialdiagnose untersucht man häufig die Löslichkeit in Alkali und in Soda. In Soda sollen nur Carbonsäuren löslich sein. Diese Annahme trifft jedoch nicht zu; es gibt, wie schon S. 159 erwähnt, mehrwertige Phenole, welche in Wasser unlöslich und in Sodalösung löslich sind. Auch das Verhalten bei der Methylierung in alkalischer Lösung bietet zunächst noch nicht genügende Anhaltspunkte zur sicheren Unterscheidung. Die Unlöslichkeit eines Methylderivates in kaltem Alkali spricht wohl sehr für einen Phenoläther; es ist aber auch denkbar, daß der Methylester einer Carbonsäure gegen kaltes Alkali beständig sei. Die Verseifung der Methoxygruppen in den Methylderivaten liefert jedoch eine unzweideutige Entscheidung; das Phenolmethoxyl haftet mit weit größerer Kraft im Molekül als die Estergruppe. Gegen die Carboxylgruppe spricht auch der Umstand, daß man alkaliumlösliche Benzoylderivate bereiten kann. Die Carboxylgruppe kann in keinem Ligninpräparate als nachgewiesen gelten. Wohl aber tritt diese Gruppe leicht in den Abbauprodukten von Ligninen auf.

Der Sauerstoff kann zum Teil auch in Form von Carbonylgruppen gegeben sein. Der Nachweis der Carbonylgruppe kann durch die Darstellung eines Phenylhydrazons erfolgen. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ligninpräparate kommt es jedoch zu Oxydationen, welche einen sicheren Rückschluß auf das ursprüngliche Molekül nahezu ausschließen. Ein zweifelloses Phenylhydrazon ist vielleicht bisher noch aus keinem Ligninpräparat bereitet worden. Aus der Reduktionskraft von Ligninpräparaten gegen FEHLINGSche Lösung hat man häufig einen Gehalt an der Gruppe CHO erschließen und errechnen zu dürfen geglaubt. Dieses Vorgehen ist nicht einwandfrei; schon deshalb, weil FEHLINGS Lösung nicht nur von Aldehyden reduziert wird. Auch kann man manche Präparate so weit reinigen, daß sie keine Kupferzahlen mehr geben. Auch hier ist die Differentialdiagnose gegen Phenolhydroxyl nicht ganz leicht. Jedoch neigen die meisten Forscher zu der Ansicht, daß in den Ligninpräparaten Carbonylsauerstoff vorhanden sei; hierbei denkt man dann besonders an Aldehydgruppen. In diesem Sinne hat man vor allem Erfahrungen zu deuten

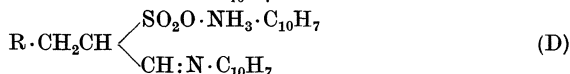
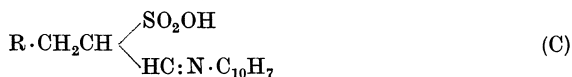
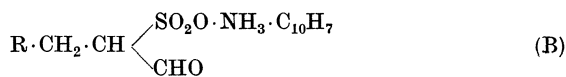
versucht, welche P. KLASON — vgl. S. 88ff. — beim Studium der Naphthylaminfällungen der Ligninsulfonsäure gewonnen hat.

Bei Zusatz von  $\beta$ -Naphthylaminsalz zu Sulfitablauge wird der größere Teil der anwesenden Ligninsubstanz in Form eines gelben Niederschlages ausgefällt. Aus der Ablauge des Aufschlusses mit freier schwefliger Säure ist nach den Angaben von DORÉE und HALL die gesamte Ligninsubstanz auf diese Weise fällbar. Der Schwefelgehalt der Fällungen kann einigermaßen willkürlich beeinflusst werden. Man kann ihn durch geeignete Arbeitsweise im Verhältnis zum Stickstoffgehalte rund verdoppeln. Die gelbe Substanz kann mit Kalilauge nach den meisten Angaben nicht so zersetzt werden, wie es der Fall sein müßte, wenn sie ein einfaches Salz der Ligninsulfonsäure wäre. Die Bemerkungen von KLASON zur Deutung dieser Erscheinungen, die in zahlreichen Arbeiten zerstreut sind, lassen sich wohl wie folgt zusammenfügen.

Im Holze gibt es ein  $\alpha$ -Lignin, welches den Akroleinkomplex  $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$  enthält. Bei der Sulfitkochung wird schweflige Säure an die Doppelbindung addiert, und es entsteht eine Verbindung, welche eine Sulfonsäuregruppe und eine Aldehydgruppe im Molekül enthält. Die Sulfonsäuregruppe schafft die Möglichkeit, daß echte Salze entstehen, die Aldehydgruppe schafft die Möglichkeit, daß SCHIFFSche Basen sich bilden, und das Zusammenwirken beider Möglichkeiten ergibt das Auftreten cyclischer Arylammoniumsalze. Ein solches Salz soll die gelbe Fällung sein. Die Bildung des Naphthylaminderivates, welches die Sulfonsäure des  $\alpha$ -Lignins liefert, wird durch die folgenden Gleichungen<sup>1)</sup> ausgedrückt.



Bei der Zersetzung des cyclischen Salzes A können die Verbindungen B und C entstehen. Auch eine Verbindung D ist denkbar.



Die Substanz C müßte in Alkali unzersetzt löslich sein und könnte beim Ansäuern wieder das cyclische Salz A geben. KLASON gibt an,

<sup>1)</sup> B. 53, 706 (1920).

daß ihm auch die Isolierung von C gelungen ist, indem die nach Behandlung von A mit Alkali erhaltene Lösung mit einer Salzsäure passender Konzentration versetzt wurde. Es ist darauf hingewiesen worden, daß ein ungesättigtes cyclisches Keton mit der Atomgruppierung  $\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}:\text{CH}$  sich genau so verhalten müßte, wie eine Verbindung mit dem Akroleinkomplex<sup>1)</sup>.

Es ist nun aber eine Tatsache, daß verschiedentlich Naphthylaminsalze mit wechselndem Schwefelgehalt erhalten wurden, und zwar liegen die Werte, wie aus den Tabellen 29 und 30 hervorgeht, zwischen 3,7—8,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Auch der Stickstoffgehalt schwankt zwischen 1,4—5,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Ablaugen, die ein Naphthylaminsalz mit niedrigem Schwefelgehalt liefern, ergeben, wenn man sie neuerlich unter Zusatz von Sulfit kocht, Fällungen mit einem höheren Schwefelgehalt. Zur Erklärung dieser Tatsachen nimmt nun P. KLASON an, daß in dem Naphthylaminprodukt mit dem niedrigen Schwefelgehalte ein Gemisch vorliege; dieses Gemisch besteht nach der Auffassung KLASONS aus den Derivaten von zwei verschiedenen Ligninsulfonsäuren, deren eine in das ursprüngliche Molekül des  $\alpha$ -Lignins eine Sulfonsäuregruppe aufgenommen habe, deren andere jedoch in dem gleichen Moleküle zwei Sulfonsäuregruppen besitze. Als zugrunde liegende Molekulargröße des  $\alpha$ -Lignins nimmt KLASON die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$  an. In der einbasischen Säure erblickt er eine Aldehydsulfonsäure im Sinne der Gleichung 1; bei der Entstehung der zweibasischen Säure hat nach KLASONS Meinung eine Gruppe  $\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  schweflige Säure addiert. Die Säure von DORÉE und HALL hält KLASON für eine Mischung beider Säuren.

Wie es nun auch immer mit der Individualität und der Einheitlichkeit der Naphthylaminfällungen beschaffen sein mag, jedenfalls spricht der Sulfitkochprozeß dafür, daß im Lignin Doppelbindungen vorhanden seien, und die Eigenschaften der Naphthylaminfällungen machen die Anwesenheit von Carbonylsauerstoff wahrscheinlich. In schärferer Spezialisierung dieser Wahrscheinlichkeit hält jedoch, wie die obigen Darlegungen zeigen, P. KLASON die Anwesenheit einer Äthylenbindung sowie einer Aldehydgruppe für sicher und kombiniert diese beiden Gruppen zum Akroleinkomplex. Was zunächst die Aldehydgruppe betrifft, so fand ich in einer nichtpublizierten Untersuchung, daß ein Präparat von Ligninsulfonsäure, welches nach erschöpfender Dialyse gemäß Seite 35 nur mehr die Kupferzahl 2 zeigte, eine typische Aldehydreaktion gab. Die wässrige Lösung färbte sich nämlich beim Versetzen mit farbloser fuchsinschweflicher Säure nach etwa 15 Minuten schön violett. In einer Untersuchung mit M. NEUMANN ergab sich dann

<sup>1)</sup> W. FUCHS, B. 54, 484 (1921).

aber, daß auch verschiedene ungesättigte Säuren, wie z. B. Undecylensäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Stearolsäure mit dem Reagens nach einiger Zeit Rotfärbung zeigen.

Die Frage nach dem Vorhandensein von Doppelbindungen ist in vorliegendem Falle eng mit der Frage nach den Carbonylfunktionen des vorhandenen Sauerstoffes verknüpft. Auf Grund der Bildung von Ligninsulfonsäuren beim Kochprozeß nimmt auch E. HÄGGLUND<sup>1)</sup> die Anwesenheit von Doppelbindungen im Ligninmolekül an. Im Verlaufe einer Untersuchung über das Verhalten ungesättigter Aldehyde gegen schweflige Säure und aromatische Amine kam HÄGGLUND dazu, den Standpunkt von KLASON, wonach im Lignin ein Akroleinrest vorhanden ist, durchaus zu akzeptieren. Für die Stellung der Sulfonsäuregruppe ist seine Meinung etwas abweichend von KLASONS Formulierung die, daß diese Gruppe an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Akroleinkomplexes getreten sei. „ $\alpha$ -Ligninsulfonsäure reagiert mit aromatischen Aminen in ähnlicher Weise wie  $\beta$ -Sulfopropionaldehyd oder dessen Substitutionsderivate, wie Methyl- oder Phenyl- $\beta$ -sulfopropionaldehyd, wobei in genügend saurer Lösung Anile der betreffenden freien Säuren und bei neutraler Reaktion normale Aminsalze der Anilsulfosäuren entstehen.“

Außer den eben geschilderten Verhältnissen lassen auch andere Umstände auf die Anwesenheit von Doppelbindungen in den Ligninpräparaten schließen. Die Analysen beweisen den stark ungesättigten Charakter sämtlicher Lignine; auch geben alle Präparate, was noch nicht erwähnt wurde, eine positive BAEYERSche Probe.

Es ist auch möglich, daß in den Ligninpräparaten Sauerstoff in heterocyklischer Bindung vorkommt. Einen unmittelbaren, sicheren Nachweis für Brückensauerstoff besitzen wir indes leider nicht. Auf das Vorhandensein von Furankernen, deren Anwesenheit im Lignin häufig ohne mitgeteilte experimentelle Beweise angenommen wurde, deuten vielleicht die Befunde von W. KÜSTER und E. SCHNITZLER<sup>2)</sup> über das Merolignin hin.

Es sei zum Schlusse noch darauf hingewiesen, daß der exakte Nachweis der einzelnen Atomgruppen häufig auch dadurch sehr erschwert sein mag, daß Erscheinungen der Tautomerie ins Spiel treten können. So sind z. B. ungesättigte cyclische Ketone als Desmotrope der Phenole befähigt, die Phenolreaktionen zu geben, sie vermögen weiter als Carbonylverbindungen zu reagieren, und sie können endlich auch den Nachweis von Doppelbindungen ermöglichen. Kurz zusammenfassend kann man indes folgendes sagen:

Durch die Gruppenbestimmungen wurden in allen Ligninpräparaten Hydroxylgruppen von Phenolcharakter nachgewiesen. In einigen Fällen

<sup>1)</sup> Cell. 6, 29 (1925).    <sup>2)</sup> l. c.

mögen sie zum Teil vielleicht erst unter den Bedingungen der Präparation sich gebildet haben. Phenolische Hydroxylgruppen müssen also in allen Ligninpräparaten entweder von vornherein anwesend sein oder aber sie müssen sehr leicht auftreten können. Sehr wahrscheinlich ist ferner, daß die Sauerstoffatome der Ligninpräparate nicht nur in Form von freiem oder methyliertem Phenolhydroxyl vorhanden sind; es scheint, daß auch Carbonylsauerstoff, alkoholisches Hydroxyl sowie Brückensauerstoff anwesend sein können. Wenig wahrscheinlich ist, daß in einzelnen Ligninpräparaten Carboxylgruppen vorkommen; immerhin könnte ihr Auftreten bei etwas verschärften Bedingungen auf Laktongruppen oder laktonähnliche Gruppen hindeuten. Daß unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der Gruppenbestimmungen einzelne Forscher Formeln für ihre Ligninpräparate aufgestellt haben, wurde bereits dargelegt (vgl. Tabelle 32). Wie weit man aus den Ermittlungen über die Gruppen in den einzelnen Ligninpräparaten auf das genuine Lignin schließen darf, ist schwer zu sagen, da mit dem genuine Lignin, d. h. also mit dem ligninhaltigen Pflanzenmaterial selbst, nur sehr wenig dahinzielende Untersuchungen angestellt worden sind. Nur so viel kann man mit Sicherheit erklären, daß schon das genuine Lignin wenigstens gebundene Hydroxylgruppen von Phenolcharakter in größerer Zahl enthält und daß seine Sauerstoffatome nicht alle die gleiche Funktion haben. Sowohl beim genuine Lignin als auch bei den Ligninpräparaten muß man indes auch nach Durchführung der Gruppenbestimmungen gestehen, daß über den Hauptteil des Moleküls noch große Unklarheit herrscht. Die mit schärferen Mitteln arbeitende Konstitutionserforschung der einzelnen Lignine hat hier weitere Aufschlüsse gebracht.

## 2. Die Ergebnisse der Konstitutionserforschung.

Verhältnismäßig selten hat Lignin in seinem natürlichen Vorkommen das Material zu wissenschaftlichen Untersuchungen geliefert. Die Forschungen, welche zur Ermittlung der Konstitution des genuine Lignins dienen sollten, sind vielmehr bisher in den meisten Fällen mit den verschiedenen Isolierungsformen des genuine Lignins, mit den Ligninpräparaten der Literatur vorgenommen worden. Dieser Tatsache ist es zuzuschreiben, daß die Untersuchungen über Lignin in eine große Anzahl von Untersuchungen über die einzelnen Lignine zersplittert sind. Die Ergebnisse dieser auf die Konstitutionsermittlung der isolierten und analysierten Präparate gerichteten Bemühungen seien nunmehr zusammengefaßt und erörtert.

Was zunächst die Methoden der betreffenden Untersuchungen betrifft, so bringt die nachfolgende Tabelle 72 eine Übersicht über alle bisher mit den Ligninen durchgeführten Operationen.

Tabelle 72.

Nr.	Medium	I Oxydation	II Reduktion	III Hydrolyse	IV Kalischmelze u. sonst. Bewirkgn.
1	neutral	Ozon	Wasserstoff (Ni als Kataly- sator)	Wasser und Ba- riumcarbonat unter Druck	Destillation (trockene Erhit- zung) b. verschie- denen Drucken
2	„	Perhydrol	—	—	Einwirkung von Zinnchlorürlösg.
3	„	Halogene	—	—	—
4	sauer	Salpetersäure	Zink und Salz- säure	Säuren (Entmethylier- ung)	Naphthol- schmelze (bei Gegenw. v. HCl)
5	„	Chromsäure	Jodwasserstoff- säure	Mineralsäuren (wiederh. Einwir- kung: Hydrolyse)	—
6	„	Chlordioxyd	Jodwasserstoff- säure und roter Phosphor	—	—
7	alkalisch	Perhydrol	Zink u. Alkali	Erdalkalien	Kalischmelze
8	„	Kaliumper- manganat	Zinkstaub- destillation	wäss. Alkalien	—
9	„	Sauerstoff oder Luft unt. Druck	—	wäss. Alkalien (Druckerhitzung)	—

Es ist selbstverständlich, daß die Einteilung nicht ganz frei von Willkür ist.

Die Tabelle ist eigentlich überraschend dürftig, wenn man bedenkt, daß dem organischen Chemiker zur Durchführung der einzelnen Operationen eine fast unerschöpfliche Anzahl von Reaktionsmitteln und Arbeitsbedingungen zur Verfügung steht. Von den zahlreichen Möglichkeiten, wie sie etwa in HOUBEN-WEYLS Methoden der organischen Chemie dargestellt sind, ist bisher in der Ligninforschung nur ein recht bescheidener Gebrauch gemacht worden. Eine Erklärung für diese Tatsache liefert wohl der Umstand, daß ja die Forschung gezwungen war, ihre Arbeit an den verschiedensten Isolierungsformen des genuinen Lignins zu leisten; zum guten Teile wohl deshalb sind die Arbeitsmittel weniger variiert worden. Die Resultate der einzelnen Operationen sollen nunmehr für jedes Ligninpräparat in Form einer übersichtlichen Tabelle dargestellt werden.

In diesen Tabellen soll der Kürze halber die im einzelnen Falle vorgenommene Operation nur durch zwei Zahlen, eine römische und eine arabische, welche ihrer Stellung in der Tabelle 72 entsprechen, bezeichnet werden; I, 2 bedeutet also beispielsweise Oxydation mit Perhydrol in neutraler Lösung, IV, 7 bedeutet Kalischmelze.

Tabelle 73 behandelt das WILLSTÄTTER-Lignin.

Tabelle 73.

Nr.	Operation	Erfolg	Ausbeute %	Autor
1	I, 1	CO <sub>2</sub> , HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH. . . . .	—	F. KÖNIG (1921)
2	I, 2	vollständige Lösung; Oxalsäure . . .	—	F. KÖNIG (1921)
3	I, 4	Oxalsäure je nach den Bedingungen bis	20	E. HEUSER, RÖSCH u. GUNKEL (1921)
4	I, 6	Oxalsäure . . . . .	4,9	—
		scheinbare Maleinsäure . . . . .	28,6	
		Rückstand . . . . .	66,7	
		von der Gesamtausbeute unkl. in abs. Alkohol (alles Prozente der Einwage)	16,2	
5	I, 9	aliphatische Säuren (Ameisen-, Essig-, Oxal-, Bernstein-, Fumarsäure) . .	8,3	F. FISCHER, H. SCHRADER und A. FRIEDRICH (1922)
		Benzolcarbonsäuren (von der Benzoe- säure bis zur Mellithsäure) . . . . .	3,1	
		Ausbeute an Rohsäuren höher. Ge- legentlich auch Huminsäuren		
6	II, 1	Resultat ähnlich dem der trockenen Destillation: wässriges Destillat mit aliphatischen Säuren; Teer . . . . .	18	E. FIERZ-DAVID und M. HANNIG (1926)
		in diesen 18% Teer, 44% Phenole, ferner Säuren, Ketone sowie 24% Neutralkörper.		
7	II, 6	Aus Fichten- (Buchen-) Lignin Kohlen- wasserstoffgemische . . . . .	28 (32)	R. WILLSTÄTTER und
		davon flüssig. . . . .	16 (15)	L. KALB (1922)
		vermutlich 5- und 6-gliedrige Ring- systeme vom durchschnittlichen Atom- verhältnis C:H = 1:1,7, Mol.-Gew. 166,7—347,1.		
		Ätherunl. sauerstoffhaltiger Rückstand.	23 (23)	
8	II, 8	Noch sauerstoffhaltiges Öl. . . . .	17	P. KARRER u. BODDING- WIGER (1923)
		der Sauerstoff zum Teil als Methoxyl, zum Teil als Oxyd. Die Gemische ähneln denen von Nr. 7.		
		Geringe Mengen eines kristallinen Kohlenwasserstoffes von der Formel (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>x</sub> .		
9	III, 4	Entmethylierung mit Salzsäure unter Druck. Unter teilweiser Zerstörung stark verändertes, nicht mehr zum alten Werte methylierbares Präparat.		E. HEUSER, R. SCHMITT u. L. GUNKEL (1921)
10	III, 5	Teilweise Auflösung des Lignins. In der Lösung Zucker (z. T. Arabinose) . .	16—26	E. HÄGGLUND und C. BJÖRK- MANN (1924)
		Rückstand . . . . .	43,3—66,3	
11	III, 9	Huminsäuren; mit stärkeren Laugen, Ameisen-, Essig- und Adipinsäure, Phenole und Phenolcarbonsäuren. Bei etwas veränderten Bedingungen statt Adipinsäure Oxal- und Bern- steinsäure.		F. FISCHER und H. SCHRADER (1923)



Nr.	Operation	Erfolg	Ausbeute %	Autor
12	IV, 7	Oxalsäure, bis . . . . .	16	E. HEUSER u. A. WINSVOLD (1923)
		Protokatechusäure bis (in diesem Falle wenig Brenzkatechin) . . . . .	19	
		Brenzkatechin bis (in diesem Falle keine Protokatechusäure) . . . . .	23	
		Ligninsäure bis. . . . .	38	
13	IV, 1	Urteer (der größte Teil von saurem Charakter, Phenole, Phenolcarbon- säuren, darunter etwas Vanillinsäure)	14	A. FISCHER u. H. SCHRADER (1922)
14	IV, 1	Beim Arbeiten im Vakuum auch eine Substanz von intensivem Vanillin- geruch. . . . .	0,64	F. FISCHER u. H. TROPSCHE (1923)
15	IV, 1	Beim Arbeiten im Vakuum Teer. . . unter den Phenolen Eugenol. Daneben verschiedene gesättigte und ungesät- tigte Kohlenwasserstoffe, unter ihnen Melen, C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> .	15	A. PICTET u. M. GAULIS (1923)
16	IV, 1	Vanillinsäure, angeblich 60%, bei Nach- prüfung höchstens . . . . .	5—6	K. KÜRSCHNER (1925), vgl. S. 160ff.
17	IV, 4	3 Spaltungsprodukte, unter ihnen das kristallisierte Merolignin. . . . . Die beiden anderen Spaltstücke inein- ander überführbar.	10	W. KÜSTER u. E. SCHNITZLER (1925)

Das WILLSTÄTTER-Lignin ist dasjenige Ligninpräparat, welches die häufigste Bearbeitung gefunden hat. Die nachfolgende Tabelle Nr. 74 bringt eine Übersicht über die Untersuchungen mit Ligninsäuren.

Tabelle 74.

Nr.	Operation	Erfolg	Ausbeute %	Autor
1	I, 2	Oxalsäure, bis . . . . .	5,5	O. ANDERZÉN u. B. HOLMBERG (1923)
		Essigsäure, etwa . . . . .	7	
		Bernsteinsäure . . . . . auch Malonsäure.	3,5	
2	I, 6	Oxalsäure . . . . .	3,6	—
		scheinbare Maleinsäure . . . . .	34,8	
		Rückstand . . . . .	34,0	
3	I, 7	Essigsäure.		O. ANDERZÉN u. B. HOLMBERG (1923)
4	II, 7	Aufhellung, anscheinend ohne weitere Einwirkung.		—
5	III, 4	Bei der Entmethylierung mit Jodwasser- stoffsäure starke Veränderung; z. B. neuerliche Methylierung kaum noch möglich.		W. J. POWELL u. WHITTAKER (1924) E. BECK- MANN, LIESCHE u. LEHMANN (1923)

Nr.	Operation	Erfolg	Ausbeute %	Autor
6	IV, 7	Verschiedene Phenole . . . . . Protokatechusäure . . . . .	2—15 6—15	E. BECKMANN, O. LIESCHE u. F. LEHMANN (1923)
7	IV, 7	Protokatechusäure, über. . . . . Essigsäure, Oxalsäure.	20	O. ANDERZÉN u. B. HOLMBERG (1923)

Die beim Arbeiten mit Ligninsulfonsäuren erzielten Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle 75 zusammengefaßt.

Tabelle 75.

Nr.	Operation	Erfolg	Ausbeute %	Autor
1	I, 1	Ameisensäure, Oxalsäure		CH. DORÉE und L. HALL (1924)
2	I, 2	Umwandlung einer Aldehydgruppe in eine Carboxylgruppe sowie einer Methyl- engruppe in eine Carbonylgruppe		P. KLASON (1922)
3	I, 1	Bei Einwirkung von Salpetersäure von 32% Oxalsäure sowie ein stickstoff- haltiges, schwefelfreies Ba-Salz. Aus- beute an letzterem . . . . . Das Salz nicht einheitlich, fraktionier- bar, beim Erwärmen mit Alkalien entweicht Ammoniak.	40	CH. DORÉE und L. HALL (1924)
4	I, 5	Bei steigender Menge des Oxydations- mittels sinkende Reduktionskraft ge- gen FEHLING, steigende Ausbeute an Phenylhydrazonen		CH. DORÉE und L. HALL (1924)
5	I, 6	Oxalsäure . . . . . scheinbare Maleinsäure . . . . .	3,2 51,1	—
6	I, 8	Oxalsäure.		—
7	II, 4	Geringe Schwefelabspaltung.		CH. DORÉE und L. HALL (1924)
8	III, 7	Auftreten neuer saurer Hydroxylgrup- pen; Bildung einer Gerbsäure der Katechugruppe, welche eine Sulfon- säuregruppe enthält; Ausbeute im Mittel . . . . .	33	M. HÖNIG und W. FUCHS (1920)
9	IV, 7	Protokatechusäure . . . . . amorphe Säuren, ca. . . . .	13—19 30	M. HÖNIG und W. FUCHS (1919)
10	IV, 7	Außerdem Brenzkatechin und Vanil- linsäure.		K. H. MELANDER (1919)

Salzsäurelignin, Ligninsulfonsäure und Ligninsäure sind diejenigen Ligninpräparate, welche bisher die eingehendste Bearbeitung von seiten

der organischen Chemiker gefunden haben. Die anderen Ligninpräparate, wie Phenollignin, Primärlignin, halogenierte und nitrierte Lignine, sind bisher weniger untersucht worden. Wie schon erwähnt, ist auch mit dem genuinen Lignin selbst, d. h. also mit dem natürlichen Pflanzenmaterial, von den organischen Chemikern aus begreiflichen, organisch-chemischen Gründen nicht allzuviel experimentiert worden. Immerhin soll in der folgenden Tabelle auch hier ein Überblick über das vorliegende Tatsachenmaterial gegeben werden.

Tabelle 76.

Nr.	Operation	Material	Erfolg	Ausbeute %	Autor
1	I, 1	Jute	Kohlen-, Ameisen-, Essigsäure; auch nichtflüchtige Säuren.		M. CUNNINGHAM u. CH. DORÉE (1912)
2	I, 1	Buche	Flüchtige Säuren als Essigsäure Nichtflüchtige Säuren . . . . . Im Rückstand vom ursprüngl. Methoxyl nur 30% . . . . .	2,6 7,8—13	M. CUNNINGHAM u. CH. DORÉE (1913)
3	I, 5	Jute	Flüchtige Säuren als Essigsäure Oxalsäure . . . . . Kohlensäure im Mittel . . . . .	6 4,8 3,7	C. F. CROSS u. E. J. BEVAN (1913)
4	I, 6	Fichte	Oxalsäure, scheinbare Maleinsäure, Rückstand von . . . Bei weiterer Ausführung des Ganges von E. SCHMIDT verschwindet der Methoxylgehalt.	71,3	—
5	I, 7	Verschiedene Rohfasern	Einwirkung bei Gegenwart von Ammoniak und Kalkwasser. Geringe Mengen Kohlen-, Ameisen-, Essigsäure.		J. KÖNIG u. E. RUMP (1914)
6	II, 1	Holz	Säuren . . . . . Phenole . . . . . Neutralkörper . . . . .	1,5 6,1 9,4	H. E. FIERZ-DAVID u. M. HANNIG (1925)
7	III, 7	Fichtenholz	Gestattet nach Behandlung mit Kalkwasser den Aufschluß mit Sulfit nicht mehr.		P. KLASON (1923)
8	IV, 2	Holz	Hadromal, roh . . . . .	0,2	F. CZAPEK (1899)
9	IV, 4	desgl.	Völlige Zersetzung		F. KÜSTER u. E. SCHNITZLER (1925)
10	IV, 7	Holz	Die aromatischen Stoffe, die aus Lignin entstehen; daneben Oxal-, Ameisen-, Essigsäure.		E. HEUSER u. F. HERRMANN (1924)

Die Betrachtung der tabellarischen Übersichten lehrt zunächst, daß man sehr ähnliche Resultate erhält, wenn man ein und dieselbe Operation an den verschiedensten Ligninpräparaten sowie auch an dem

genuinen Lignin vornimmt. Auch hieraus folgt die Berechtigung, alle diese Ergebnisse miteinander zu vergleichen. Bei der Beurteilung der Ergebnisse der Konstitutionserforschung verdienen natürlich die wohldefinierten Abbauprodukte die größte Aufmerksamkeit. Hierbei ist dann wiederum die Ausbeute, in der ein bestimmtes Abbauprodukt gewonnen wurde, besonders wichtig. Denn angesichts des Umstandes, daß die Reinheit des Ausgangsmaterials meist fraglich ist, können ja stets geringfügige Beimengungen im untersuchten Präparate die Bildung eines in geringer Ausbeute gewonnenen Stoffes verursacht haben. Bei der Beurteilung der Resultate muß ferner die angewendete Arbeitsmethode gebührend berücksichtigt werden. Eine Gewähr dafür, daß man ein primäres Spaltungsprodukt erhält und nicht einen Körper, der erst sekundären Vorgängen während der Reaktion seine Entstehung verdankt, bieten vor allem gelinde und durchsichtige Arbeitsvorgänge.

Überschaut man die bei den verschiedensten Operationen gewonnenen Spaltprodukte in systematischer Hinsicht, so ergibt sich, daß sie,

Tabelle 77.

	Genuines Lignin	Salzsäurelignin	Alkalilignin	Ligninsulfonsäure
Aliphatische Säuren	Einfachste Säuren (Kohlens., Oxals., Ameisens., Essigs. 30 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ?)	Einfachste Säuren; Bernsteinsäure, Adipinsäure 1,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Einfachste Säuren; Malonsäure, Bernsteinsäure 3,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Einfachste Säuren
Aromatische Produkte	Protokatechusäure, Brenzkatechin (Hadromal ?)	Protokatechusäure bis 19 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , Brenzkatechin b. 23 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , Vanillinsäure bis 6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , Eugenol (Vanillin ?)	Protokatechusäure bis 20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , verschiedene Phenole	Protokatechusäure 13—19 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , Brenzkatechin, Vanillinsäure
	Verschiedene Benzolcarbonsäuren, darunter Benzolpentacarbonsäure	Versch. Benzolcarbonsäuren, darunter Benzolpentacarbonsäure Merolignin C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O, 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—
Zucker	—	Pentosan ? Polysaccharide ? Reduzierender und teilweise vergärbare Zucker bis 26 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , dabei Arabinose	—	kein Zucker
Hydroaromatische Komplexe	—	Bei der Reduktion erhalten	—	(?)
Furankörper	In geringer Menge (?)	(?)	—	—

wie aus Tabelle 77 zu ersehen, im wesentlichen in 5 großen Gruppen des organischen Systems unterzubringen sind. Es handelt sich bei ihnen um aliphatische Säuren, um Phenole, um hydroaromatische Substanzen, um Zucker oder um Furankörper.

Bei der Betrachtung dieser Ausbeuten sieht man, daß die aromatischen Produkte, insbesondere die Protokatechusäure, in einer so erheblichen Menge auftreten, daß man wohl annehmen kann, die an Stelle 4 substituierten Brenzkatechinderivate spielten im Baue des Ligninmoleküls eine wichtige Rolle. Gleichzeitig ist auch die Gewinnung von Protokatechusäure sowohl aus genuinem Lignin wie auch aus sämtlichen Ligninpräparaten der Literatur in verhältnismäßig so guter Ausbeute ein wichtiges Beweismittel für die Annahme einer nahen Verwandtschaft zwischen allen diesen Substanzen. Mit beiden Annahmen stehen dann auch eine Reihe anderer analytischer und präparativer Befunde in Übereinstimmung. Außer den aromatischen scheinen aber irgendwie auch Zuckergruppen am Aufbau des Ligninmoleküls beteiligt zu sein. Dies geht zwar nicht aus den verschiedenen Pentosanangaben, eher schon in gewisser Beziehung aus den Arbeiten von E. SCHMIDT, vor allem aber aus den Untersuchungen von E. HÄGGLUND über saure Hydrolyse von WILLSTÄTTER-Lignin hervor. Auch für hydro-aromatische Komplexe sind Anhaltspunkte gegeben; diese können allerdings in den ursprünglichen Ausgangsstoffen wiederum auf Grund analytischer Befunde nur in bescheidenem Ausmaße anwesend sein. In einem von den Reduktionsprodukten, welche WILLSTÄTTER und KALB bei Behandlung von Salzsäurelignin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhielten, glaubt W. SCHRAUTH<sup>1)</sup> hydriertes 9, 10-Benzophenanthren erkennen zu dürfen, und DORÉE und HALL<sup>2)</sup> schließen aus gewissen Reaktionen der Ligninsulfonsäure auf einen hydroaromatischen Grundkomplex. Im ersteren Falle wäre der Hydrokörper doch wohl erst bei der Präparation entstanden: im zweiten Falle müßte der Komplex von vornherein anwesend gewesen sein.

Sehr wenig Anhaltspunkte sind für die Anwesenheit von Furankörpern gegeben; auf Spekulationen in dieser Richtung soll im 11. Kapitel eingegangen werden.

### 3. Die Beziehungen zwischen genuinem Lignin und den Ligninen.

Wenn auch die einzelnen Ligninpräparate der Literatur sowohl voneinander als auch von ihrer Muttersubstanz, dem genuinen Lignin, deutlich verschieden sind, so sind sie doch alle nahe miteinander verwandt. In dieser Hinsicht verdienen diejenigen Vorgänge besondere Beachtung, durch welche einzelne Ligninpräparate in andere übergehen

<sup>1)</sup> Z. Ang. 36, 149 (1923).

<sup>2)</sup> Soc. Ind. 43, 257 (1924).

können. Dem genuinen Lignin am nächsten scheint insbesondere durch seinen Methoxylgehalt das sogenannte „Primärlignin“ zu stehen. Ein Teil der Methoxylgruppen dieses Präparates ist in Form von Estergruppen anwesend. Hierdurch unterscheidet sich das Präparat von allen anderen Ligninpräparaten und steht andererseits wieder den Pektinstoffen nahe. In diesem Punkte ist Ähnliches bei keiner der anderen Isolierungsformen des genuinen Lignins bekannt; und gerade hierin mag einer der Unterschiede zwischen dem genuinen Lignin und allen isolierten Ligninen bis auf das „Primärlignin“ bestehen. Das „Primärlignin“ wurde jedoch nur in wenig guter Ausbeute gewonnen. Aus ihm läßt sich nach Angabe seiner Entdecker durch Behandeln mit starker Salzsäure ein Präparat gewinnen, welches dem WILLSTÄTTER-Lignin ähnelt. Letzteres hat, wie man nach den Analysendaten schließen möchte, wohl einen stärker aromatischen Charakter als das genuine Lignin. Bei seiner Entstehung scheint Abspaltung von Wasser stattzufinden.

F. FISCHER, H. SCHRADER und F. FRIEDRICH<sup>1)</sup> haben sich mit dem Einwande beschäftigt, daß bei der Darstellung des WILLSTÄTTER-Lignins aromatische Anteile aus aliphatischem Materiale erst entstanden sind und nicht bereits im Holze vorgebildet waren. Holz und WILLSTÄTTER-Lignin wurden vergleichsweise der Druckoxydation unterworfen. Unter den Produkten dieser Operation wurde vor allem nach der Benzolpentacarbonsäure gefahndet. Cellulose liefert so gut wie keine Benzolcarbonsäuren; alle bei dem Versuche mit Holz gefundene Benzolpentacarbonsäure mußte daher dem Ligninanteil des Holzes entstammen. Holz lieferte nun für seinen Ligninanteil 0,88%, Lignin nach WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER jedoch 1,65% Benzolpentacarbonsäure. Die Autoren erklären diese Abweichung durch die in beiden Fällen verschieden weit fortgeschrittene Oxydation, die beim Holz bereits einen Teil der gebildeten Benzolpentacarbonsäure weiter abgebaut habe. Da der Grad des Abbaues aber doch wohl von den Bedingungen des Versuches abhängt, und diese Bedingungen bei der Druckoxydation des Holzes keineswegs schärfer waren als in dem Falle des Lignins, so ist diese Erklärung nicht recht einleuchtend. Die Bildung aromatischer Anteile im Salzsäurelignin aus aliphatischem Material bei der Präparation anzunehmen, besteht allerdings kein ausreichender Grund; die erwähnten Versuchsergebnisse sprechen aber doch am ehesten dafür, daß der aromatische Charakter des WILLSTÄTTER-Lignins stärker ausgeprägt sei als der des genuinen Lignins.

Der ins Auge gefaßte Prozeß der „Aromatisierung“, welcher bei der Entstehung des WILLSTÄTTER-Lignins aus einem bereits ursprünglich

---

<sup>1)</sup> Abh. Kohle, 6, 1 (1923).

cyklischen Material mitzuwirken scheint, kann nach neueren Forschungen offenbar den ursprünglichen Charakter des Lignins mehr oder weniger weitgehend ändern. Es scheint eine ganze Reihe von WILLSTÄTTER-Ligninen zu geben, je nachdem, ob bei der Darstellung die hochkonzentrierte Salzsäure kürzere oder längere Zeit, einmal oder zweimal zur Einwirkung gelangt. Die Produkte kurzer Einwirkungen geben bei der Hydrolyse erhebliche Mengen reduzierender Substanzen. E. HÄGGLUND, dem die Aufdeckung dieser Verhältnisse zu verdanken ist, hält diese in Lösung gehenden Substanzen für Zucker. Diese Annahme hat große Wahrscheinlichkeit für sich; vielleicht könnte man aber auch an  $\alpha$ -Ketosäuren denken. Der Gewichtsverlust, den die Ligninpräparate bei den sauren Hydrolysen erleiden, erscheint jedoch höchstens zur Hälfte durch den gefundenen Zucker gedeckt. Die Präparate der längeren Einwirkung hochkonzentrierter Salzsäure auf Holz sind kaum noch hydrolysierbar; dabei sind aber die Ausbeuten sowohl an den leicht wie auch an den schwer hydrolysierbaren Ligninen gewichtsmäßig völlig identisch. Daraus ist zu ersehen, daß es sich hier um eine Änderung handelt, die zwar tief greift, aber wenig „ins Gewicht“ fällt. Solcherlei Änderungen sind nicht allzuvieler denkbar; es kommt Verlagerung von Doppelbindungen, Abspaltung von Wasserstoff, wohl auch Abspaltung von Wasser in Betracht. So wird wohl die erwähnte stärkere Aromatisierung bewirkt.

WILLSTÄTTER-Lignine lassen sich durch Erhitzen mit Laugen unter Druck oder durch Kalischmelze bei nicht allzu hohen Temperaturen in Ligninsäuren verwandeln. Ob diese Ligninsäuren identisch sind mit den direkt aus genuinem Lignin erhältlichen, ist nicht sicher. Auch Lignin nach J. KÖNIG gibt beim Behandeln mit Alkali unter Druck eine Säure; diese soll im nahen Zusammenhang mit ihrer Stammsubstanz stehen. Dagegen soll nach K. G. JONAS<sup>1)</sup> die Bildung einer Säure aus dem Lignin WILLSTÄTTER „sichtlich“ unter Molekülverkleinerung und weitgehender Strukturänderung vor sich gehen. Man erhält so eine braun gefärbte, amorphe Säure, die identisch sein soll mit der Säure, welche bei Zusatz von Mineralsäuren aus den alkalischen Laugen des Holzaufschlusses ausfällt. Der Phenolcharakter der Ligninsäuren kommt dem Salzsäurelignin an und für sich nicht zu, er kann ihm aber anscheinend nicht allzu schwer erteilt werden.

Stärker verändert als die besprochenen Präparate sind von vornherein Phenollignine und Ligninsulfonsäuren. Die Ligninsulfonsäuren zeigen in ihrem Grundkomplex aromatischen Charakter. Sie sind verhältnismäßig empfindlich gegen Erdalkalien, gegen

---

<sup>1)</sup> Z. Ang. **34**, 289, (1921); vgl. auch Wochenbl. f. Papierfabr. **56**, Nr. 24A, 83 (1925).

Säuren aber recht beständig; in letzterem Punkte gleichen sie den „aromatischesten“ Salzsäureligninen. Aus dem genuinen Lignin entstehen sie leicht, aus den isolierten Ligninen zumindest nicht ebenso leicht. Etwas Ähnliches gilt auch für Phenollignin; in diesem hat man wohl mit JONAS ein Kondensationsprodukt des genuinen Lignins zu erblicken. Lignin nach WILLSTÄTTER und Lignin nach KÖNIG geben nach JONAS leicht Phenollignin. Die entmethylierten Lignine liefern nach JONAS weder Phenollignin noch Ligninsäuren. An sich kaum noch methylierbar, sind sie auf dem Wege über ihre Acetylderivate doch zu methylieren. Nach demselben Autor geben sowohl WILLSTÄTTER-Lignin wie auch die aus diesem Lignin erhältliche Ligninsäure Phenollignine; die Säure liefert ein nicht destillierbares amorphes Phenollignin, das Ligninpräparat selbst jedoch ein salbenartiges Phenollignin, welches bei 230—240<sup>0</sup> und 10 mm siedet. Die Lösung des Lignins in siedendem Phenol stellt nach JONAS eine Reaktion dar, bei der eine Oxyphenylgruppe in den Ligninkomplex eintritt, während aus letzterem gleichzeitig ein anderer Atomkomplex austritt. Genuines Lignin löst sich übrigens in Phenol viel leichter als Salzsäurelignin. Dasselbe gilt für die Ligninsäuren. Auch Ligninsulfonsäure ist nach den Beobachtungen von DORÉE und HALL mit Phenol sehr leicht kondensierbar.

Wenn man also auch durch Anwendung der verschiedenen Isolierungsverfahren für das Lignin ein und derselben Pflanze zu sehr verschiedenen Ligninpräparaten gelangt, so sind doch alle diese Präparate zweifellos durch gemeinsame Züge ausgezeichnet, und wie eben dargelegt wurde, lassen sie sich auch ineinander verwandeln. Der sicheren Feststellung dieser Dinge stellen sich allerdings infolge des schon oft präzisierten Charakters der Ligninpräparate große Schwierigkeiten entgegen. Und bei der wissenschaftlichen Beschreibung des einzelnen Präparates ist es für den organischen Chemiker besonders wichtig, angesichts der fehlenden scharfen physikalischen oder chemischen Konstanten sich auf irgendeine Weise ein Bild davon zu verschaffen, ob das einzelne Ligninpräparat, mit dem er sich beschäftigt, einheitlich ist oder nicht. Da diese Dinge eine Vorfrage jeder analytischen Untersuchung bilden, sind sie bereits erörtert worden. Die Darlegung der bekannt gewordenen Tatsachen ergab hierbei, daß eine allgemeine Beantwortung der Frage nicht möglich ist, daß vielleicht einzelne Ligninpräparate in der Hauptsache doch einheitlich, andere wieder sicherlich nicht einheitlich sind. Letzterer Umstand kann, wie bereits hervorgehoben, entweder auf die speziellen Bedingungen des angewendeten Isolierungsverfahrens zurückzuführen sein, oder er kann damit zusammenhängen, daß das genuine Lignin selbst nicht einheitlich ist.



#### 4. Zur chemischen Natur des genuinen Lignins.

Das genuine Lignin ist gelegentlich als ein wirres Gemenge der verschiedenartigsten Substanzen angesehen worden. Es ist ja nun sicherlich fraglich, ob man mit den Methoden der organischen Chemie einem amorphen, hochmolekularen Produkt des Lebensprozesses überhaupt völlig beikommen kann. Immerhin läßt sich auf Grund der organisch-chemischen Erfahrungen folgendes sagen: Die Betrachtung der Resultate, welche beim Studium der einzelnen Ligninpräparate gewonnen wurden, gestattet es zwar nicht, die Frage nach der Einheitlichkeit des genuinen Lignins ohne weiteres zu bejahen. Andererseits müßte aber aus dem Umstande, daß die Fraktionen, welche in einzelnen Fällen ein Ligninpräparat zusammensetzen, einander so ähnlich sind, folgender Schluß gezogen werden: Wenn das genuine Lignin ein Gemenge ist, so ist es doch ein Gemenge nahe verwandter Substanzen, etwa in der Art, wie dies für das natürliche Eiweiß zuzutreffen scheint.

P. KLASON<sup>1)</sup> vertritt die Meinung, daß das genuine Lignin aus 2 Komponenten besteht, dem  $\alpha$ -Lignin und dem  $\beta$ -Lignin. Diese Meinung gewann KLASON beim Studium der Fällungen, welche man durch Zusatz von  $\beta$ -Naphthylaminsalz zu den Lösungen der Ligninsulfonsäuren erhält. Aus den Eigenschaften dieser Fällungen schließt KLASON, daß es ein  $\alpha$ -Lignin gebe, welches den Akroleinkomplex  $\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CHO}$  enthalte. Dieses Lignin wäre dann die Muttersubstanz der entsprechenden  $\alpha$ -Ligninsulfonsäure. Diese  $\alpha$ -Säure gibt im Sinne der Formulierungen von S. 184 cyclische Arylammoniumsalze. Die  $\beta$ -Säure, deren Stammsubstanz das  $\beta$ -Lignin darstellt, soll an Stelle der Aldehydgruppe eine Carboxylgruppe enthalten, also den Komplex  $\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{COOH}$ . In stark konzentrierten Lösungen liefert übrigens auch die sogenannte  $\beta$ -Säure Fällungen mit Naphthylamin. Diese Fällungen sollen jedoch nicht den Charakter von cyclischen Arylammonium-Verbindungen haben. Die Annahme KLASONS blieb nicht ohne Widerspruch, ist jedoch auch hier und da akzeptiert worden. In der Lauge, welche der Aufschluß von Holz mit schwefliger Säure allein ergibt, konnten DORÉE und HALL<sup>2)</sup> nur die sogenannte  $\alpha$ -Säure finden. Ein solcher Befund wäre offenbar nicht verträglich mit der Annahme, daß im Holze außer einem „ $\alpha$ -Lignin“ noch ein „ $\beta$ -Lignin“ vorhanden sei. Die Angabe der genannten Autoren hat den Widerspruch von E. HÄGGLUND<sup>3)</sup> gefunden, ist jedoch von ihnen ausdrücklich aufrecht erhalten worden<sup>4)</sup>.

KLASON glaubt, daß er das Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Lignin auch direkt aus Holz isoliert habe. Beim Auskochen von Fichtenholz mit

<sup>1)</sup> B. 53, 1864 (1920).

<sup>2)</sup> Soc. Ind. 43, 257 (1924).

<sup>3)</sup> Cell. 6, 29 (1925).

<sup>4)</sup> Soc. Ind. 44, 270 (1925).

Wasser und Alkohol bei Gegenwart von Eisessig wurde ein Harz gewonnen, welches durch Behandeln mit Petroläther von Koniferenharzen befreit wurde. Der Rückstand ließ sich in einen in Chloroform sowie in einen in Alkohol und Eisessig löslichen Teil zerlegen. Letzteren Anteil hält KLASON für Lignin, welches zu  $\frac{2}{3}$  aus  $\alpha$ - und  $\frac{1}{3}$  aus  $\beta$ -Lignin bestand. Das  $\alpha$ -Lignin ließ sich quantitativ mit  $\beta$ -Naphthylaminsalz nachweisen. Weniger gut gelang die Sulfitkochung. Beim Erwärmen auf  $100^{\circ}$  sinterte die Masse, wodurch Lösung verhindert wurde. Doch war in der Ablauge stets das gelbe Naphthylaminsalz fällbar.

Immerhin wurden die Resultate KLASONS doch vorwiegend beim Studium der Ligninsulfonsäure gewonnen. Daß es mehr als eine Ligninsulfonsäure gibt, kann als sicher gelten. Es scheint mir aber für die Frage nach der Einheitlichkeit des Lignins in einer bestimmten Pflanze nicht ausschlaggebend zu sein, ob gerade zwei oder etwa noch mehr Ligninsulfonsäuren existieren; es läßt sich leicht zeigen, daß selbst völlig vom Boden der Darlegungen KLASONS aus letzteres möglich ist. Das Lignin einer bestimmten Pflanze kann sehr wohl einheitlich sein und doch zur Entstehung verschiedener Sulfonsäuren Anlaß geben. Im übrigen hat die Annahme, daß das Lignin einer Pflanze ein Gemenge von einander sehr ähnlichen Substanzen sei, doch mehr für sich als die Auffassung eines völlig einheitlichen Lignins.

Einige Befunde KLASONS sind nun auch für eine weitere Frage von Bedeutung. KLASON gewann aus den Hölzern der verschiedensten Bäume durch die Sulfitkochung Lösungen, welche sämtlich ein und dieselbe Naphthylaminfällung zu isolieren gestatteten; dagegen lieferten die Kochlaugen aus krautigen Pflanzen andersartige Naphthylaminfällungen. Diese Angaben sind nun von großem Interesse bei der Beurteilung der biologisch wichtigen Frage, ob das Lignin der verschiedenen Pflanzen ein und dasselbe sei oder ob es in den verschiedenen Pflanzen verschiedene Lignine gebe. Zur Beurteilung dieser Frage hat die organisch-chemische Forschung außer den erwähnten Beobachtungen bisher nur spärliches Material zu sammeln vermocht. Wie bereits erwähnt, zeigen sich beim alkalischen Aufschluß große Unterschiede im Verhalten von Strohlignin und von Holzlignin. Bei den Strohsorten geht nach den Untersuchungen von E. BECKMANN und seinen Mitarbeitern der Hauptanteil der Lignine schon bei der Behandlung in der Kälte in Lösung und die Proben sind nach der dritten Behandlung — diese besteht in einem 6stündigen Aufschluß bei 3 Atmosphären — völlig erschöpft. Dagegen geht beim Aufschluß von Hölzern der Hauptanteil der Lignine erst bei der Behandlung unter einem Druck von 6 Atmosphären in Lösung. Die Autoren denken an eine verschieden feste Bindung von Lignin und Cellulose. Unter wechselnden Bedingungen erhielten die Autoren aus verschiedenen Pflanzen

in verhältnismäßig geringer Ausbeute Präparate von sehr verschiedener Elementarzusammensetzung, wie bereits in der Tabelle 9 gezeigt wurde. Aus sehr verschiedenen Pflanzenmaterialien haben auch J. KÖNIG und E. RUMP Lignine bereitet. Diese durch Aufschluß mit verdünnter Salzsäure unter Druck gewonnenen Ligninpräparate zeigen in der Elementarzusammensetzung eine beträchtliche Gleichförmigkeit, große Unterschiede jedoch in ihren Methoxylgehalten. Die Ligninpräparate nach J. KÖNIG und E. RUMP sind vielleicht am weitesten vom genuinen Lignin entfernt.

Zur Beurteilung des ganzen Fragenkomplexes erscheint es wünschenswert, den Vergleich von Ligninpräparaten verschiedenen pflanzlichen Ursprungs möglichst umfassend zu gestalten. Einen solchen Vergleich haben W. J. POWELL und H. WHITTAKER<sup>1)</sup> für Flachs, Pappel, Birke, Esche, Rottanne, Lärche und Fichte ausgeführt. Für Flachslignin stellten die Autoren die Formel  $C_{45}H_{48}O_{16}$  auf; in diesem Molekül befinden sich neben einer aktiven Aldehydgruppe 9 Hydroxylgruppen, von denen 4 methyliert sind. Die Präparate aus den verschiedenen Pflanzen unterschieden sich nun vor allem durch die Zahl ihrer methylierten Hydroxylgruppen. Das Studium der Acetylierung ergab aber, daß alle Präparate bei der Acetylierung Produkte lieferten, in denen die Summe der methylierten und acetylierten Hydroxylgruppen, berechnet auf die vom Flachslignin übernommene empirische Formel  $C_{45}H_{48}O_{16}$ , stets 9 betrug. Mit diesem Befunde stimmten auch die Ergebnisse überein, welche beim Studium der Methylierung gewonnen wurden.

Auch Chlorierung, Bromierung und Nitrierung wurden vergleichend studiert. Auch hierbei fanden die englischen Forscher eine weitgehende Übereinstimmung im Charakter der gewonnenen Produkte. Insbesondere führte die Nitrierung in allen Fällen zum Eintritt von 3 Nitrogruppen pro Mol; ein Teil des eingeführten Stickstoffes liegt in Esterform vor, die Hauptmenge hat den Charakter aromatischer Nitrogruppen.

Auf Grund dieser Untersuchungen betrachten die Autoren die von ihnen untersuchten Ligninpräparate als Derivate einer und derselben Stammsubstanz, welche sie Lignol nennen. Die Isolierung dieser Stammsubstanz durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Einzelpräparate gelang jedoch nicht. Erfahrungsgemäß werden ja sämtliche Ligninpräparate durch diese Säure weitgehend verändert. Die Autoren nehmen für den Grundkomplex Lignol die Formulierung  $C_{38}H_{30}O_4(CO)_2(CHO)(OH)_9$  an.

In der Literatur finden sich auch spezielle Strukturformeln für Lignin, spekulative Gebilde, auf welche im 11. Kapitel eingegangen wird.

---

<sup>1)</sup> Soc. **127**, 132 (1925).

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß P. KLASON<sup>1)</sup> den Versuch gemacht hat, das Problem des Lignins durch eine Synthese zu lösen. Das Ausgangsmaterial für die Synthese bildete Vanillin; aus ihm sollte zunächst Koniferylalkohol gewonnen werden, dessen dimere Form möglicherweise das Akroleinlignin darstellt. Die Ergebnisse der betreffenden Untersuchung sind zumindest nicht eindeutig.

Überblicken wir nunmehr die Ergebnisse der organisch-chemischen Arbeit in wenigen Sätzen. Im Lignin hat man es danach mit einem Körper oder einer Gruppe ähnlicher Körper vom Molekulargewicht etwa 800 zu tun. Die Isolierungsformen des genuinen Lignins sind untereinander wohl verschieden, besitzen aber sämtlich gemeinsame Grundkomplexe, und zeigen auch eine Reihe gegenseitiger Beziehungen. Zu demselben Schlusse gelangt man auch für das Verhältnis, welches zwischen dem genuinen Lignin und seinen Isolierungsformen besteht.

Die Elementaranalysen der Ligninpräparate zeigen im Zusammenhang mit rechnerischen Überlegungen und verschiedenen qualitativen Reaktionen, daß im Lignin ein hochgradig ungesättigter Körper vorliegt. Die Untersuchungen über die einzelnen Gruppen in diesem Körper zeigen vor allem, daß phenolische Hydroxylgruppen anwesend sind oder leicht entstehen können, und daß auch Carbonylgruppen nicht fehlen. Die Abbauprobe weisen auf den Anteil hin, den partiell methylierte Brenzkatechinabkömmlinge mit Substitution in der Stelle 4 am Aufbau des Ligninmoleküls haben müssen. Auch Beziehungen von Konstituenten des Ligninmoleküls zur Zuckergruppe scheinen gegeben zu sein.

Diese Befunde erfassen aber vorläufig bestenfalls etwa das halbe Molekül des Lignins; über einen großen Teil des Moleküls wissen wir noch wenig. Und auch der völlig sicheren Festlegung der angegebenen Resultate stellen sich in dem Charakter des Lignins und der Ligninpräparate als amorpher Substanzen große Schwierigkeiten entgegen. Hierdurch sind auch einwandfreie Festlegungen darüber, ob und inwieweit die Lignine verschiedener Pflanzen untereinander übereinstimmen, sehr erschwert. Freilich braucht man auch in dieser Beziehung, wie die Untersuchungen von POWELL und WHITTAKER zeigen, nicht die Flinte ins Korn zu werfen.

Immerhin hat man mit den eben umschriebenen Erkenntnissen wohl die Grenze dessen erreicht, was die organisch chemische Forschung bisher zu leisten vermochte. Eine Ergänzung dieser Ergebnisse mit Hilfe der Methoden anderer Wissenschaften erscheint darum sehr erwünscht. Die Entstehung des Lignins in der Natur, seine Verbreitung

---

<sup>1)</sup> B. 56, 300 (1923).

in systematisch-botanischer und physiologischer Hinsicht, seine Bedeutung für die Pflanze und seine Beziehungen zum Lebensprozesse sind Fragen, zu deren Beantwortung die Mittel der organischen Chemie nicht ausreichen. Hierzu müssen dann auch andere Wissenschaften herangezogen werden.

## VIII. Das Entstehen des Lignins: Entwicklungsgeschichte.

### 1. Die Verbreitung des Lignins nach dem botanischen System.

Verholzte Zellmembranen treten im Pflanzenreiche ungemein häufig auf. Unter verholzten Zellmembranen verstehen die Botaniker solche Membranen, die in Kupferoxyd-Ammoniak unlöslich sind, die gewöhnlichen Cellulose-Reaktionen nicht oder nur mangelhaft geben, sich mit Phloroglucin-Salzsäure rotviolett und mit schwefelsaurem Anilin gelb färben. Verholzte Zellwände sind also solche, die Lignin enthalten. Von besonderem biologischen Interesse ist nun die Frage, wo überall in der Welt der Pflanzen Verholzung auftritt; man kann fragen, ob sich für die Verbreitung der Verholzung bestimmte Grenzen angeben lassen. Hierbei sind dann vor allem zwei Punkte zu beachten, nämlich die Auswahl des Untersuchungsmateriales und die Methodik des Nachweises der Verholzung.

Die Auswahl der zur Untersuchung bestimmten Pflanzen erfolgt am besten an der Hand des botanischen Systems. Bei dieser Vorgangsweise wird man vor allem feststellen, wo zuerst im botanischen System ligninhaltige Pflanzen auftreten. Und da dem botanischen System die Entwicklungsidee zugrunde liegt, derzufolge sich die komplizierteren Organismen aus einfacheren entwickelt haben, so wird sich von selbst auch Material zur Beurteilung der Frage ergeben, wann es im Verlaufe der Entwicklung des Pflanzenreiches zuerst zur Ligninbildung gekommen sein mag. Die nachfolgende Tabelle enthält eine Übersicht über das botanische System.

Übersicht des botanischen Systems nach WETTSTEIN<sup>1)</sup>.

Bezeichnung	Morphologische Charakteristik	Physiologische Charakteristik	Chemische Charakteristik
I. Stamm: Myxophyta	Zuerst ein-, dann vielzellig. Die vegetativen Entwicklungsstadien nur aus membranlosen Zellen gebildet	Ernährung heterotroph. Fortpflanzung geschlechtlich	

<sup>1)</sup> R. WETTSTEIN, Handbuch der syst. Botanik, S. 60, Leipzig und Wien, 1923.

Name	Morphologische Charakteristik	Physiologische Charakteristik	Chemische Charakteristik
II. Stamm: Schizophyta	Einzellig, einzeln lebend oder in Zellfamilien. Zellen der vegetativen Entwicklungsstadien mit Membran umkleidet	Ernährung autotroph oder heterotroph. Fortpflanzung niemals geschlechtlich	Die autotrophen Formen enthalten Phykocyan
III. „ Zygozophyta	Wie II, die Membran meist aus schalenartigen Stücken zusammengesetzt	Ernährung meist autotroph. Neben vegetativer auch sexuelle Fortpflanzung	Neben Chlorophyll ein brauner, chlorophyllähnlicher Stoff
IV. „ Phaeozophyta	Vielzellig, sonst wie II	Ernährung autotroph. Fortpflanzung vegetativ und sexuell	In den assimilierenden Zellen Phaeophyll
V. „ Rhodozophyta	Wie IV	Wie IV	Neben Chlorophyll Phykocerythrin
VI. „ Euthallophyta	Einzellig oder vielzellig, sonst wie II	Ernährung autotroph (auch heterotroph). Fortpflanzung vegetativ und sexuell	Die autotrophen Formen enthalten Chlorophyll in den assimilierenden Zellen
VII. „ Cormozophyta	Vielzellig. Mit gesetzmäßiger Gliederung in Wurzel, Stamm und Blatt	Ernährung autotroph, neben vegetativer Fortpflanzung stets sexuelle	In den assimilierenden Zellen Chlorophyll

Die Aufeinanderfolge dieser 7 Stämme entspricht nicht ganz einer genetischen Folge. Jedenfalls aber stehen die Angehörigen der ersten 6 Stämme auf einer niedrigen Entwicklungsstufe. Ihre vegetativen Organe sind nicht in Wurzel, Stamm und Blatt gegliedert, sie bilden einen undifferenzierten Thallus, und man kann sie daher als Thallophyten oder Lagerpflanzen zusammenfassen. Ihnen gegenüber bildet der 7. Stamm, die Cormozophyten, die Reihe der Sproßpflanzen, welche durch gesetzmäßige Gliederung in Wurzel, Stamm und Blatt ausgezeichnet sind.

Die alten Bezeichnungen Algen und Pilze umfassen eigentlich die ersten 6 Stämme des Systems vollkommen. Diese Bezeichnungen bringen jedoch nur einen besonders auffälligen biologischen Gegensatz zum Ausdruck, indem sich die Algen autotroph, die Pilze heterotroph ernähren. Die autotrophen Pflanzen nehmen die Hauptmenge ihrer

Nahrung in Form anorganischer Stoffe auf, die heterotrophen sind bei ihrer Ernährung auf bereits vorhandene organische Substanz angewiesen.

Entwicklungsgeschichtlich schließt der 7. Stamm, die Cormophyten, an den 6. Stamm, die Euthallophyten, an. Die beiden Stämme unterscheiden sich außer durch die in der Tabelle angegebenen Eigentümlichkeiten auch dadurch, daß die Euthallophyten an die Ausbildung der Fortpflanzungsorgane im Wasser angepaßt sind, während die Cormophyten ihre Fortpflanzungsorgane außerhalb des Wassers entwickeln. Dieser Unterschied bedeutet jedoch keinen Gegensatz, sondern er bringt vielmehr einen Entwicklungsgang zum Ausdruck, in dessen Verlaufe ursprüngliche Meeresbewohner sich das Land zur Lebensstätte eroberten.

Das botanische System soll den phylogenetischen Zusammenhang des Pflanzenreiches möglichst genau zum Ausdruck bringen. Allein WETTSTEIN meint, „daß die phylogenetischen Beziehungen der Pflanzen zueinander so mannigfaltig und kompliziert sind, daß ein streng phylogenetisches System infolge der Unzulänglichkeit unserer Methoden und infolge der in unserem Erkenntnisvermögen begründeten Schwierigkeiten niemals so klar und übersichtlich sein kann, wie dies die praktischen Bedürfnisse der Methodik erfordern.“ Langjährige und tiefgründige Untersuchungen von CARL MEZ<sup>1)</sup>, welche kürzlich zu einem gewissen Abschluß gelangt zu sein scheinen, eröffnen nun aber die Möglichkeit, bei der Behandlung systematischer Fragen der Botanik in noch höherem Maße als bisher einen objektiv-exakten Befund zu ermitteln. Die von MEZ angewendete biochemische Methode verdient besonders von seiten der Chemiker alle Aufmerksamkeit. Es ist die sogenannte serodiagnostische Methode.

Das Eiweiß der Lebewesen ist, wie bekannt, von Art zu Art recht verschieden. Wenn man in die Blutbahn irgendeines Tieres Eiweiß einspritzt, so werden im Blute spezifische Abwehrfermente mobilisiert, welche das zugefügte Eiweiß unter Erzeugung spezifischer Abbauprodukte zerlegen. Wenn man das Serum des bei dem Versuche benutzten Tieres nunmehr zu einer Lösung des ursprünglich eingespritzten Eiweißes hinzufügt, so entsteht ein Niederschlag. Diese fällende Kraft kommt dem fraglichen Serum jedoch nicht nur gegenüber der ursprünglich eingespritzten Eiweißsorte zu, sie ist auch noch bei solchen Eiweißsorten wirksam, welche mit der ersten Sorte nahe verwandt sind. Man kann auf diese Weise die Blutsverwandtschaft von Tiergattungen feststellen, wobei sich gezeigt hat, daß nur diejenigen Arten, die entwicklungsgeschichtlich einander sehr nahe stehen, sich serodiagnostisch

---

<sup>1)</sup> Botanisches Archiv (Königsberg), Jahrgänge 1911 ff.

ähnlich verhalten. Mit dem Serum kann jedoch das Eiweiß einer Art nicht gefällt werden, wenn diese mit der Art, welche das zur Einspritzung verwendete Eiweiß geliefert hat, gar nicht verwandt ist. Die Serodiagnose ist also eine Reaktion auf Verwandtschaft.

Die Ausführung der serodiagnostischen Untersuchung erfordert komplizierte Methoden, welche hier nur andeutungsweise erwähnt werden können. Bei den Untersuchungen von Mez wurde das Eiweiß der studierten Pflanzenart in ansteigenden Dosen einem Kaninchen in die Blutbahn gespritzt. Das Serum des Kaninchens vermag schließlich Eiweiß der fraglichen Pflanzenart aus seinen Lösungen auszufällen. Ebenso vermag das Serum aber auch Eiweiß nahe verwandter Arten niederzuschlagen, wobei die Wirkung schnell abnimmt, wenn der Grad der Verwandtschaft geringer wird. Chemisch betrachtet würde also der gesamte entwicklungsgeschichtliche Prozeß darauf hinauslaufen, daß arteigentümliche Eiweißgemenge sich im Laufe der Entwicklung verändern, wobei diese ursprünglich nur geringen Änderungen schließlich zu einer völligen Verschiedenheit der Eiweißarten führen und wobei sich dann das Werk des Entwicklungsganges auch in einer völligen Veränderung der morphologischen Eigenschaften äußert. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind aber bei verwandten Arten die Änderungen in der Zusammensetzung des genuinen Eiweißes nur gering, so daß also in dieser komplizierten Mischung noch eine Anzahl identischer Komponenten enthalten sein müssen. Durch diese Eigentümlichkeit wird der sogenannte „serologische Anschluß“ ermöglicht; die Bedeutung dieses Ausdruckes ist nach den obigen Ausführungen wohl klar.

Die Serodiagnose hat nun ergeben, daß der Stamm der Cormophyten, der sämtliche ligninhaltigen Pflanzen umfaßt, entwicklungsgeschichtlich an den Stamm der Euthallophyten anschließt. Von Algen nach Art der Gattung *Coleochaete* führte die Entwicklung zu Moosen nach Art der Gattung *Riccia*. Der weitere Entwicklungsgang stellt sich auch nach der Serodiagnose ähnlich dar, wie in der bisherigen Systematik. Eine der jüngsten Familien des Pflanzenreiches, der oberste Gipfel des weitverzweigten Stammbaumes, sind die Kompositen oder Korbblütler, in welchen also wohl die höchste Organisationsstufe erreicht ist.

Allem Anscheine nach treten, wie vorgreifend bemerkt sei, die ersten Ligninbildner im Stamme der Cormophyten auf. Die systematische Einteilung dieses Stammes muß daher etwas näher betrachtet werden. Dies geschieht in der umstehenden Übersicht.

Vergleicht man die 4 Gruppen der Bryophyten, Pteridophyten, Gymnospermen und Angiospermen miteinander, so ergibt sich, daß die Veränderungen aller Organe im Zusammenhang stehen mit den Veränderungen, welche im Verlaufe der Entwicklung bzw. beim Fort-



## Einteilung des Stammes der Cormophyten nach WETTSTEIN.

Abteilung	Unterabteilung	Biologische Charakteristik	Morphologische Charakteristik	Anatomische Charakteristik
Archegoniatae (zeigen deutlichen Generationswechsel. Befruchtung durch Spermatozoiden)	Bryophyta	Die Hauptmasse der veget. Organe besteht aus der geschlechtlichen Generation	Die ungeschlechtliche Generation nie in Wurzel, Stamm und Blatt gegliedert	Gefäßbündel fehlend oder von einfachstem Bau
	Pteridophyta	Die Hauptmasse der veget. Organe besteht aus der geschlechtlichen Generation	Die ungeschlechtliche Generation in Wurzel, Stamm und Blatt gegliedert.	In den vegetativen Organen der ungeschl. Generation stets Gefäßbündel
Anthophyta (zeigen keinen deutlichen Generationswechsel. Befruchtung durch Vermittlung eines Pollenschlauches)	Gymnospermae	„Verdeckter“ Generationswechsel. Die weiblichen Fortpflanzungsorgane nicht ganz von Hüllen umschlossen	Gliederung in Wurzel, Stamm und Blatt	Stets Gefäßbündel
	Angiospermae	Spuren eines Generationswechsels nachweisbar. Die weiblichen Fortpflanzungsorgane in einem geschlossenen Fruchtknoten	Gliederung in Wurzel, Stamm und Blatt	Stets Gefäßbündel

schreiten von den einfachsten Cormophyten zu den höher organisierten, der Generationswechsel der ersteren erfahren hat. Dieser Generationswechsel selbst aber gibt uns ein Bild von dem Entwicklungsgange, der von den einfachen im Wasser lebenden Organismen zu den Landbewohnern führte. Die Brücke auf diesem Entwicklungswege stellten solche Organismen dar, die an das Leben im temporären Wasser angepaßt waren. „Die wichtigsten Verschiedenheiten im gesamten Aufbau, welche die großen Gruppen der Cormophyten aufweisen, stehen mithin im innigsten Zusammenhang mit der zunehmenden Unabhängigkeit eines großen Teiles der Pflanze von der Gegenwart liquiden Wassers; die vier großen Gruppen der Cormophyten, welche wir unterscheiden, repräsentieren ebenso viele Abschnitte in dem großen Prozesse der Anpassung der ursprünglich an das Wasser vollständig gebundenen Pflanze an das Landleben<sup>1)</sup>.“

Die Auswahl des Untersuchungsmateriales an der Hand des botanischen Systems eröffnet die Möglichkeit zu bedeutsamen entwicklungsgeschichtlichen Erkenntnissen. Was nun die Methode der Untersuchung im speziellen Falle betrifft, so bieten die Auseinandersetzungen ins-

<sup>1)</sup> R. WETTSTEIN, l. c. S. 279.

besondere des 1. Kap. bereits genügende Anhaltspunkte zur Führung eines Ligninnachweises in qualitativer und quantitativer Richtung. Man wird also das Pflanzenmaterial trocknen, entharzen und entfetten, sodann qualitative Ligninreaktionen anstellen, eine Methoxylbestimmung durchführen, vielleicht auch das Lignin isolieren. Eine Gesamtanalyse des Pflanzenmaterials ist sehr empfehlenswert, und zwar sowohl eine Elementaranalyse wie auch eine „Zerlegungs“-Analyse nach Art des in den Tabellen 16, 17 und 19 angedeuteten Arbeitsganges. In der Praxis haben die Chemiker des Gebietes sich bisher immer nur mit einer oder wenigen Pflanzenarten beschäftigt. Die Botaniker haben das ganze Gebiet des Pflanzenreiches auch im Hinblick auf die Verbreitung der Verholzung durchforscht; allerdings haben sie sich beim Nachweis des Lignins meist nur mit wenigen qualitativen Reaktionen, oft auch nur mit einer einzigen, begnügt. H. MOLISCH<sup>1)</sup> empfiehlt in seiner Mikrochemie der Pflanze insbesondere folgende 5 Reagentien: Anilinsulfatlösung, Phloroglucin-Salzsäure, Indol, Thallin als konzentrierte Lösung des schwefelsauren Salzes, endlich die Kaliumpermanganatreaktion nach MÄULE.

Zur quantitativen Ermittlung des Lignins stehen die im Abschnitt 1 des 3. Kapitels erörterten Methoden zur Verfügung. Von diesen scheinen die Botaniker kaum je Gebrauch gemacht zu haben. Vielmehr wird in den älteren Arbeiten das Verfahren von F. SCHULZE verwendet; hierbei wird die Summe der inkrustierenden Substanzen ermittelt, indem das Pflanzenmaterial einer Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure unterworfen wird. Die Gewichtsabnahme bei dieser Behandlung wird nun als die Summe der inkrustierenden Substanzen angesehen, und die Inkrusten werden dem Lignin gleichgesetzt. So erhaltene Werte können nach dem heutigen Stande nicht als brauchbar anerkannt werden. Auch bei den besprochenen qualitativen Untersuchungen sind angesichts der Dürftigkeit des Untersuchungsverfahrens im einzelnen Falle Irrtümer oftmals unvermeidlich gewesen. Ihre Berichtigung erfolgte historisch in der Weise, daß verschiedene Autoren beim Studium der Verholzung verschiedene Reagentien anwendeten. Dadurch wurden irrige Deutungen berichtigt und gleichzeitig auch Anhaltspunkte zur Beurteilung des Geltungsbereiches der einzelnen „Lignin“-Reaktionen gewonnen. So haben die älteren Untersucher mit Jod und Schwefelsäure oder mit Chlorzink-Jodlösung gearbeitet. Eine Blaufärbung zeigt reine Cellulose an; wenn eine Zellmembran sich bei der Reaktion gelb färbte, so wurde sie als verholzt angesehen. Mit Hilfe dieser Reaktion wurde wichtige Resultate, besonders über das Fortschreiten der Ligninbildung in der Pflanze, erzielt. Allein die

---

<sup>1)</sup> H. MOLISCH, Mikrochemie der Pflanze, S. 344, Jena 1923.

Reaktion ist nicht eindeutig. Die spröden Gewebe mancher Pilze färben sich mit Jod und Schwefelsäure gelb, sind aber doch nicht verholzt. Dies stellte A. BURGERSTEIN<sup>1)</sup> fest, als er das Vorkommen und die Entstehung des Holzstoffes in den Geweben der Pflanzen mit Hilfe von schwefelsaurem Anilin untersuchte. H. SCHELLENBERG<sup>2)</sup> studierte die Verbreitung der Verholzung im Pflanzenreiche mit Hilfe der Phloroglucin-Salzsäurereaktion. Wenn man nach den Angaben von BURGERSTEIN schließen kann, daß der Geltungsbereich der Reaktion mit schwefelsaurem Anilin enger ist als der der Jodreaktion, so scheint nach Angaben SCHELLENBERGS die Geltung der Phloroglucinreaktion eher weiter zu reichen. Denn er bemerkt, daß z. B. an den Übergangsstellen vom verholzten zum unverholzten Teil bei *Pinus silvestris* Membranlamellen zu finden sind, die sich mit Chlorzink-Jodlösung blau, aber auch mit Phloroglucin-Salzsäure rot färben.

Eine Ergänzung der in der botanischen Literatur verstreuten Angaben über die Verholzung wäre insbesondere in quantitativer Hinsicht wünschenswert. Zweifellos aber läßt sich auch jetzt schon aus den Untersuchungen der Botaniker ein gutes Bild von der Verbreitung des Lignins im Pflanzenreiche gewinnen. Die Algen erwiesen sich bei den verschiedensten Reaktionen als völlig unverholzt. Die Pilze erwiesen sich, wie oben schon angedeutet, ebenfalls als unverholzt. In einigen Fällen wurde bei Pilzen eine Rotfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure beobachtet, wobei es sich jedoch stets nur um alte Hyphen handelte. Ähnliches wurde bei den Flechten gefunden, welche bekanntlich eine Lebensgemeinschaft von Algen und Pilzen darstellen. Soweit die Thallophyten genetisch als Vorfahren der Cormophyten in Betracht kommen, sind sie also jedenfalls unverholzt. Bei den Bryophyten, der ersten Klasse der Cormophyten, wurde von manchen Beobachtern kein Lignin gefunden. H. SCHELLENBERG fand jedoch die Zellen des mechanischen Ringes im Stengel der Moose verholzt. F. FISCHER und H. SCHRADER<sup>3)</sup> teilen mit, daß das Moos *Sphagnum medium* 0,3% Methoxyl enthalte; und für die gröberen Fasern von *Sphagnum cuspidatum*, die etwa  $\frac{1}{4}$  des gesamten Pflanzenmaterials betragen, wurde ein Methoxylgehalt von 0,4% gefunden. Aus diesen Angaben könnte man auf einen geringen Ligningehalt der Moose schließen.

Die für die unteren Abteilungen des botanischen Systems, insbesondere für Pilze, Flechten und Moose, etwas schwankenden Angaben der älteren Literatur können jedoch nach Untersuchungen von G. GJOKIČ<sup>4)</sup> und von K. LINSBAUER<sup>5)</sup> als aufgeklärt gelten. G. GJOKIČ arbeitete

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien, 70, I, 238 (1874).

<sup>2)</sup> PRINGSHEIMS Jahrb., 29, 237 (1896).

<sup>3)</sup> F. FISCHER und H. SCHRADER, S. 36.

<sup>4)</sup> Österr. bot. Z. 45, 330 (1895). <sup>5)</sup> Österr. bot. Z. 49, 317 (1899).

mit Phloroglucin-Salzsäure. Flechten fand er stets unverholzt; gegen-  
teilige Angaben der älteren Literatur sind irrig. Auch Moose sind nach  
seinen Ergebnissen nicht verholzt. Er fand aber auch, daß bei den  
Moosen die Cellulosereaktionen nicht leicht zu erkennen sind. Vielfach  
sind nämlich die Zellwände von Natur aus rötlichbraun gefärbt; und  
auf Zusatz der Cellulosereagenzien wird diese Färbung dunkler. Im  
einzelnen ergab sich, daß bei den untersuchten Lebermoosen die Jod-  
reaktion der Cellulose stets ohne Vorbehandlung in allen Zellwänden  
auftrat. Bei den Laubmoosen reagierten die Zellwände insgesamt nur  
in manchen Fällen als reine Cellulose, in anderen Fällen verhielten sich  
nur bestimmte Gewebsschichten so. In der Mehrzahl der Fälle war  
jedoch die Cellulosereaktion erst nach Vorbehandlung mit Chromsäure  
oder SCHULZES Mischung erhältlich.

GJOKIČ fand weiter, daß die Zellwände der Moose stets Pektin-  
stoffe enthielten. Zum Nachweis der letzteren wurde Rutheniumsesequi-  
chlorid nach MANGIN<sup>1)</sup> verwendet. Der Befund, daß bei den Bryo-  
phyten die Cellulosereaktionen vielfach nicht eintreten, gleichwohl  
aber Verholzung durch die Ligninreaktionen nicht nachgewiesen wer-  
den kann, ist wohl von besonderer Bedeutung. Daß die von GJOKIČ als  
reichlich vorhanden angegebenen Pektinstoffe die Cellulosereaktion  
verhindert hätten, ist nicht unwahrscheinlich, jedoch muß betont  
werden, daß der angewendete Pektinnachweis nicht als eindeutig gilt.

K. LINSBAUER hat die Verbreitung der Verholzung insbesondere  
bei den Gefäßkryptogamen untersucht. Er behandelte zunächst die  
Frage, auf welcher Stufe pflanzlicher Organisation die Verholzung zu-  
erst auftritt. Er versuchte übrigens auch, den Ligningehalt quanti-  
tativ zu bestimmen. Hierbei fand er jedoch eine von ZETTSCHKE<sup>2)</sup> vor-  
geschlagene colorimetrische Ausführung der Phloroglucinreaktion nicht  
genügend brauchbar.

Pilze und Flechten konnte LINSBAUER niemals verholzt finden; und be-  
züglich der Moose bestätigte er die Angaben von GJOKIČ völlig. Erst in  
der Gruppe der Gefäßkryptogamen tritt im allgemeinen konstant Verhol-  
zung auf. Es zeigte sich also ein gewisser Gegensatz zwischen Thallophy-  
ten und Bryophyten einerseits sowie Pteridophyten und Phanerogamen  
andererseits. Das konstante Auftreten der Verholzung tritt deutlich erst  
mit der Ausbildung der Gefäßtracheiden in Erscheinung, deren Vorhan-  
densein selbst wieder durchaus an eine bestimmte Entwicklungshöhe ge-  
bunden ist. Die Verholzung bleibt jedoch im Laufe der weiteren Ent-  
wicklung keineswegs nur auf die Gefäßtracheiden allein beschränkt.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Fähigkeit, Lignin zu  
bilden, bei den Moosen höchstens angedeutet und im Entstehen begriffen

<sup>1)</sup> C. r. 116, 653 (1893).    <sup>2)</sup> Bot. C. 70, 206 (1897).

ist. Unbestritten und allgemein ist das Auftreten der Verholzung jedenfalls erst in der Reihe der Pteridophyten; sowohl bei Farnen als auch bei Schachtelhalmen und Bärlappgewächsen wurde Lignin nachgewiesen. Und von den Gefäßkryptogamen nach aufwärts im botanischen System ist die Verholzung und damit das Vorkommen von Lignin gleichfalls allgemein verbreitet.

## 2. Entstehung und Anreicherung des Lignins in der lebenden Pflanze.

So wie im Verlaufe der Stammesentwicklung das Lignin nicht schon auf der untersten Stufe des Pflanzenreiches anzutreffen ist, sondern erst auf der Entwicklungshöhe der Cormophyten erscheint, so ist auch in der Entwicklung der einzelnen Pflanze, in der Keimesgeschichte der Ligninbildner, die Zellmembran ursprünglich unverholzt und besteht aus reiner Cellulose. Aber schon nach kurzer Zeit tritt Verholzung auf und pflügt dann ziemlich schnell fortzuschreiten. A. BURGERSTEIN<sup>1)</sup> hat untersucht, in welchem Entwicklungsstadium der Gewebe der Holzstoff zuerst in der Zellmembran auftritt. Er ließ verschiedene Samen keimen und prüfte von Tag zu Tag die sich entwickelnden Pflänzchen. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen sind in der nachfolgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 78.

Name der Versuchspflanze	Untersuchtes Organ	Beginn der Verholzung der Gefäße	Länge des Organs mm	Eintritt deutlicher Verholzung der Gefäße	Länge des Organs mm
<i>Triticum vulgare</i> .	Nebenwurzeln	am 3. Tage	5	am 5. Tage	12
<i>Hordeum vulgare</i> .	„	„ 3. „	7	„ 6. „	12
<i>Avena sativa</i> . . .	„	„ 5. „	22	„ 6. „	23
<i>Cannabis sativa</i> .	Wurzel	„ 2. „	13	„ 4. „	35
	hypocotyles				
	Stengelglied	„ 2. „	18	„ 3. „	40
	Wurzel	„ 3. „	15	„ 5. „	30
<i>Linum usitatissimum</i> . . . . .	hypocotyles				
	Stengelglied	„ 3. „	15	„ 3. „	25
	Wurzel	„ 3. „	20	„ 4. „	24
	Nebenwurzel	„ 2. „	10	„ 3. „	20
<i>Ervum Lens</i> . . .	hypocotyles				
	Stengelglied	„ 3. „	10	„ 4. „	12
	Wurzel	„ 3. „	7	„ 4. „	12
	Nebenwurzel	„ 3. „	6	„ 5. „	15
<i>Pisum sativum</i> . . .	hypocotyles				
	Stengelglied	„ 2. „	8	„ 4. „	17
<i>Vicia faba</i> . . . . .	Wurzel	„ 4. „	12	„ 5. „	12
<i>Pinus silvestris</i> . . .	hypocotyles				
	Stengelglied	„ 10. „	10	„ 16. „	15
<i>Abies excelsa</i> . . .	hypocotyles				
	Stengelglied	—	—	„ 14. „	16

<sup>1)</sup> l. c.

Wie man aus der Tabelle ersehen kann, beginnt der Verholzungsprozeß sehr zeitig und schreitet rasch vorwärts. Zuerst, und zwar außerordentlich früh, verholzen nach BURGERSTEIN die Gefäße, hierauf die Holzzellen und das Holzparenchym, sehr bald darauf die Bastfasern und relativ spät beginnt die Verholzung im Marke. Bei einigen Familien verholzen die Bastfasern erst sehr spät und auch da nur teilweise. Ganz Ähnliches findet auch K. LINSBAUER<sup>1)</sup>.

In einer modernen Untersuchung haben E. BECKMANN, O. LIESCHE und F. LEHMANN<sup>2)</sup> die Änderung des Lignin- und Methoxylgehaltes während des Wachstums der Pflanze verfolgt. Winterroggen, *Secale cereale*, der im Oktober gesät war, wurde in 6 verschiedene Wachstumsstadien mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Resultaten untersucht.

Tabelle 79.

	I	II	III	IV	V	VI
Alter in Tagen . . . . .	192	223	231	239	253	274
Halmlänge in cm. . . . .	22	130	155	155	155	155
Wasserverlust bei 110° . . . . .	11,65	7,43	7,37	9,43	9,55	8,54%
Ätherextrakt . . . . .	2,80	1,64	1,67	1,80	1,55	1,88%
Aschengehalt . . . . .	8,37	5,12	3,59	2,61	3,23	2,55%
Insgesamt durch Aufschluß mit Natron gewonnenes Lignin . .	11,11	15,59	13,32	15,46	14,96	18,12%
Ligningehalt nach WILLSTÄTTER bestimmt . . . . .	13,03	17,24	18,57	18,86	19,07	20,49%
Methoxyl im Lignin . . . . .	3,03	11,46	13,41	12,84	13,38	13,42%
Mittlerer Methoxylgehalt nach der Mischungsregel . . . . .	3,39	12,13	13,49	13,44	13,88	13,25%

Im Stadium I waren die Halme noch völlig grün und zeigten keine Ährenbildung. Im Stadium II waren die Halme nur noch ganz wenig grün und trugen Ähren von 11 cm Länge. Zwischen den beiden Stadien lagen 4 Wochen heißen Wetters. Ab Stadium III war die Halmlänge konstant. Beachtenswert ist der Sprung in der Ligninausbeute beim Übergang von Stadium I zu II, sowie der starke Anstieg des Methoxylgehaltes von I nach II. Der starke Abfall des Aschengehaltes veranlaßt die genannten Forscher zu der Bemerkung, daß die junge Pflanze von der Natur mit einem größeren Kieselsäuregehalte zum Schutze gegen die Unbilden des Wetters ausgestattet wird. Dieser Umstand verursacht es anscheinend auch, daß die Hydrolyse der jungen Halme nach WILLSTÄTTER eine sehr viel längere Zeit beansprucht als die Hydrolyse des reifen Stroh. Der Methoxylgehalt der Hölzer ist höher als der der reifen Stroharten. Die Tabelle zeigt, daß das aus jungen Pflanzen isolierbare Lignin weit weniger Methoxyl enthält als das Lignin der älteren Pflanzen. Daraus geht wohl hervor,

<sup>1)</sup> l. c.    <sup>2)</sup> Bio. Z. 139, 491 (1923).

daß die Bildung und die Methylierung des Lignins nicht gleichzeitig verlaufende Prozesse sind, sondern daß die Methylierung einen sekundären Prozeß darstellt, der an ursprünglich gebildetem methoxylarmen oder gar methoxylfreiem Lignin angreift. Die Methoxylbestimmung des ursprünglichen Materiales, die quantitative Ligninbestimmung und die indirekte Berechnung weisen darauf hin, daß der gesamte Methoxylgehalt des Strohs seinem Lignin zuzuschreiben ist.

Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, daß der Lignin-gehalt der ligninbildenden Pflanzen während des Wachstums ansteigt. Diese Tatsache ist oft bestätigt und niemals bestritten worden. Es sei daher auf weitere Nachweise verzichtet.

### 3. Phylogenie, Ontogenie und Ligninbildung.

Aus den Darlegungen der beiden vorangehenden Abschnitte ergibt sich ein strenger Parallelismus zwischen Phylogenie und Ontogenie. So wie in der historischen Entwicklung des Pflanzenreiches die Membran ursprünglich aus reiner Cellulose bestand, so besteht auch bei den ligninhaltigen Pflanzen in der Einzelentwicklung die Membran ursprünglich nur aus Cellulose, sehr bald tritt jedoch auch Lignin auf und die Ligninbildung erfolgt anscheinend in der Zeit des stärksten Wachstums am stärksten. Mit zunehmendem Alter steigt hernach der Ligningehalt allmählich an.

Die Ursachen der Ligninbildung im weitesten Sinne haben wir in der Entwicklungsgeschichte der Pflanzenwelt zu suchen.

Die Euthallophyten zeigen keine Verholzung, die Gefäßpflanzen zeigen Verholzung, die zwischen den beiden Gruppen stehenden Moose haben zwar keine verholzte Membran wie die Gefäßpflanzen, aber auch keine unverholzte wie die Algen; eine Substanz, die man als Pektin bezeichnet, die etwas, aber wenig Methoxyl enthält, verändert bei den Moosen den Membrancharakter der Algen. Demnach müssen in dem von den Algen zu den Gefäßpflanzen führenden Entwicklungsgange die Ursachen liegen, welche zur Ausbildung verholzter Membranen führten. Dieser Entwicklungsgang ist uns in den Hauptzügen bekannt. Als in der kambrischen Epoche die Pflanzen vom Wasser an das Land stiegen, fanden sie ganz neue Lebensbedingungen vor, denen sie sich irgendwie anpassen mußten. Die Meerespflanzen sind allseitig von einer Nährlösung umspült; die Landpflanzen müssen sich sogar das Wasser im Boden suchen. Zur Beförderung des Wassers im Innern der Pflanzen sind nunmehr besondere leitende und starre Gefäße nötig. Im Meere wurde die Pflanze vom Wasser getragen; auf dem Lande muß sie sich selbst stützen. Im Innern werden feste Gewebsmassen ausgebildet, schon um die Pflanze aufrecht zu erhalten. Eine lange Entwicklung war nötig, um alle diese Einrichtungen erringen und vervoll-

kommen zu lassen; und auf der untersten Stufe dieser Entwicklung finden sich die späteren Errungenschaften eben erst angedeutet. So haben die Moose Eigentümlichkeiten, welche sie als Pflanzen des temporären Wassers kennzeichnen.

Auch die höchste Alge lebt noch völlig im Wasser, das niedrigste Moos sowohl im Wasser wie auf dem Lande. Die Moose haben eine Gliederung in Stamm und Blatt wie die höheren Pflanzen, dazu aber die äußerliche Wasserleitung und die Nahrungsaufnahme mit der ganzen Oberfläche wie die Algen. Die Zellwände der Moose sind nicht mehr reine Cellulose wie bei den Algen, sie sind aber auch noch nicht verholzt, wie bei den höheren Pflanzen. Diese Zellmembranen sind reich an einer Substanz, die als Pektinsubstanz bezeichnet wird und die Reaktionen der reinen Cellulose in der Membran verhindert; auch besitzen sie einen geringen Methoxylgehalt.

In den Membranen der höheren Pflanzen finden wir dann die Verholzung als regelmäßige Erscheinung; diese ist bedingt durch das kohlenstoffreiche und methoxylhaltige Lignin. Die Verholzung verleiht insbesondere den Gefäßwänden ihren eigentümlichen Charakter und macht sie wenig quellbar, druckfest und steif.

Es scheint fast, als hätte die Pflanze mehrere Wege versucht, um in ihrem lebendigen Leibe ein totes und starres mechanisches Röhren- und Stützsystem auszubilden. Im Kieselsäuregehalt der Schachtelhalme sowie im Kieselsäurereichtum vieler junger Pflanzen deutet sich vielleicht ein solcher Versuch an. Diese Erscheinung läßt entweder einen Seitenweg erkennen oder eine bald überwundene und verlassene Möglichkeit. Als Begleiter des Aufstiegs der höheren Pflanzen und eng mit ihm verknüpft tritt das rein organische Lignin auf.

Ein getreues Gegenstück zur phylogenetischen Betrachtung liefert die ontogenetische. In der Membran junger Pflanzen und Gewebe findet sich reine Cellulose, ganz so wie in den Membranen meerbewohnender Ahnen und in den Membranen der heute lebenden Euthallophyten. Die Mittellamellen lagern aber bald pektinähnliche Stoffe ab, man könnte fast sagen, die Membran gewinne Mooscharakter. Über dieses Stadium hinweg erfolgt dann alsbald die völlige Verholzung, die Errungenschaften des Stammesentwicklung sind in der Einzelentwicklung reproduziert; die Membranen bestimmter Funktionssysteme verholzen.

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang der Nachweis, daß die jungen Pflänzchen des Winterroggens nahezu ebenso viel „Lignin“ enthalten als die älteren Individuen, daß aber dieses „junge Lignin“ bedeutend ärmer an Methoxyl ist als das spätere.

Demnach hat man in der Fähigkeit der einzelnen Pflanze, Lignin zu bilden, eine Gabe ihres Erbgutes zu erblicken. Aber es ist klar, daß



wir uns mit der hier gegebenen Darlegung nicht begnügen wollen; nach dem entwicklungsgeschichtlichen Zusammenhang muß der entwicklungsmechanische behandelt werden. Durch die hier dargelegte entwicklungsgeschichtliche Betrachtung wird jedoch die weitere Forschung wesentlich erleichtert. Diese Darstellung läßt die Ligninbildung als eine lebensnotwendige Anpassungserscheinung der landbewohnenden Pflanzen erscheinen. Die weitere Aufgabe ist nun die, die Ursachen dieser Anpassungserscheinung funktionell, chemisch und physikalisch zu erforschen oder mit anderen Worten, die Entwicklungsmechanik der Ligninbildung klarzulegen.

## IX. Das Entstehen des Lignins: Entwicklungsmechanik.

### 1. Lebensprozeß und Ligninbildung.

Die physiologische Untersuchung der Vitalität der Zellen, in deren Wandung sich der Verholzungsprozeß abspielt, zeigt, daß und wie der Lebensprozeß im allgemeinen mit der Ligninbildung verknüpft ist. Zu Beginn der Verholzung ist die Zelle lebendig und erfüllt mit Protoplasma. Mit dem Fortschreiten der Verholzung geht jedoch die Lebensfähigkeit der Zelle zurück. Die Protoplasmatätigkeit hört allgemein auf, der Zellinhalt verschwindet. Diese Dinge sind häufig festgestellt worden. So fand man<sup>1)</sup> beim Studium der Callusbildung durch Ringelung bei einer Anzahl von Holzarten, daß die Zellteilungen nur von unverholzten Zellen ausgegangen waren. Eine verholzte Membran zeigt nach der Literatur kein Flächenwachstum und höchstwahrscheinlich auch kein Dickenwachstum mehr. Das Wachsen ligninhaltiger Ring- und Spiralgefäße beruht nur auf der Streckung unverholzter Gefäßwände. Auch Halme und Stiele wachsen nur mit ihren unverholzten Zellen. In den wachstumfähigen Partien gibt es in den Gefäßen nur verholzte Leisten. Bastzellen wachsen, wenn die erste verholzte Lamelle ausgebildet ist, nicht mehr in die Länge. Diese Beispiele lassen sich sehr vermehren. Alles Wachstum geht von unverholzten Zellen aus; Zellen mit verholzten Membranen verlieren die Fähigkeit, sich zu teilen. Am Ende der Verholzung steht demnach das Ende der unmittelbaren Lebensprozesse in den verholzten Zellen. Der Anfang der Verholzung geht aber sicherlich vom Lebensprozesse selbst aus. Für diese Meinung spricht es, daß abgestorbene Zellen nicht mehr verholzen können. An Geweben, die keinen Zellsaft mehr führten, konnte A. BURGERSTEIN<sup>2)</sup> niemals Verholzung konstatieren. Ebenso konnte er aber auch im Zellinhalte niemals Holzstoff nachweisen. Aus diesen Befunden

<sup>1)</sup> Vgl. H. SCHELLENBERG, l. c.

<sup>2)</sup> l. c.

schließt BURGERSTEIN auf ein Zusammenwirken von Zellinhalt und Cellulose bei der Ligninbildung.

## 2. Die Verteilung des Lignins in der erwachsenen Pflanze.

Ganz im allgemeinen ist also die Ligninbildung mit dem Lebensprozeß der Pflanze unmittelbar verknüpft. Die der Verholzung anheimfallenden Zellwände umschließen jedoch mit der Zeit kein lebendiges Gebilde mehr. Vielmehr entstehen bei dem Vorgange Organe, die indirekt am Lebensprozeß des gesamten Organismus teilhaben. Die verholzte Zelle ist also nicht tot in dem Sinne, daß sie keine Leistung mehr ausübt; im Gegenteil, im Gefolge der Verholzung zeigt sich eine Spezialisierung der Funktionen, welche die verholzten Teile des Organismus zwar ihres Eigenlebens beraubt, ihnen aber stützende, verbindende und leitende Funktionen im Lebensprozeß der Pflanze zuweist. Die verholzten Zellen bleiben in Gewebsverbänden, bilden bestimmte Organe und Elemente, und die nähere Betrachtung dieser Verhältnisse ist offenbar für die Probleme der Entwicklungsmechanik von Bedeutung.

Bei Besprechung der Frage nach der Verteilung des Lignins im Leibe der erwachsenen Pflanze haben die Ergebnisse und Lehren der Pflanzenphysiologie den Leitfaden zu bilden.

Die mannigfachen Teile, welche wir in der äußeren Gliederung der höheren Pflanzen antreffen, hat die Morphologie auf einige wenige Grundorgane zurückzuführen vermocht, nämlich auf Wurzel oder Rhizikom, Stamm (Achse) oder Kaulom, und Blatt oder Phyllo. Diese drei Grundorgane können unter dem Begriff der Vegetationsorgane zusammengefaßt werden. Zwischen ihnen bestehen natürlich nicht immer scharfe Grenzen.

Zur Behandlung der Frage nach der Verteilung des Lignins in Rhizikom, Kaulom und Phyllo genügt offenbar sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht die allgemeine chemische Methode. Im Rhizikom findet sich Lignin häufig; sogar die Wurzelhaare mancher Pflanzen, auch manche Wurzelepidermiszellen sind verholzt.

Im Kaulom haben wir es wohl mit dem ligninreichsten Teil der Pflanze zu tun. Insbesondere bei den Bäumen sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden, welche Verteilung und Menge des vorhandenen Lignins erkennen lassen.

In den allerverschiedensten Hölzern beträgt der Ligningehalt 20 bis 30%, wobei die meisten Werte bei 25—28% liegen. In den sogenannten Weichhölzern, welche systematisch größtenteils zur Gruppe der Koniferen gehören, scheint im allgemeinen mehr Lignin enthalten zu sein als in den Harthölzern. Hierbei kann sich dann noch eine weitere Differenzierung zeigen, indem bei manchen Nadelhölzern das sogenannte Weißholz oder Zugholz sich von dem Rotholz oder Druckholz

im Ligningehalte unterscheidet. Hierauf wird noch näher eingegangen werden. Es hat sich auch gezeigt, daß die Werte bei der einzelnen Art ziemlich schwanken können. So bemerkt A. C. VON EULER<sup>1)</sup> über die Fichte: „Etwa an die hundert Ligninbestimmungen haben mir gezeigt, wie beträchtlich die Ligninwerte je nach Alter, Baumteil und Produktionsverhältnissen wechseln. Im Stammholz lagen diese Werte zwischen 25 und 33 0/0, und im Astholz erreichten sie sogar 36,5 0/0, auf trockenes, entharztes Holz berechnet. Nicht einmal ein allgemeiner Mittelwert für den Ligningehalt unserer Nadelbäume läßt sich aufstellen, falls er nicht ausdrücklich auf eine ganz bestimmte Holzqualität begrenzt wird. Indessen liegen die meisten direkt von mir ermittelten Ligningehalte etwa zwischen 29 und 31 0/0.“ Bei den nicht baumartigen Gewächsen, wie z. B. bei den Gräsern, scheint der Ligningehalt von Membranen, deren Verholzung beendet ist, meistens zwischen 15 und 20 0/0 zu liegen. Die Lebensbedingungen spielen beim Verholzungsprozeß eine bedeutende Rolle. So zeichnen sich Sumpf- und Wasserpflanzen durch schwache Verholzung aus, und fleischige, saftreiche Pflanzen zeigen überhaupt meistens dieselbe Eigentümlichkeit. Als ein Beispiel sei erwähnt, daß J. ZELLNER<sup>2)</sup> bei der Untersuchung von Schmarotzerpflanzen die sehr schnellwüchsige *Lathraea* nahezu unverholzt fand.

Auch im Phyllom ist Lignin gefunden worden. H. SCHELLENBERG fand die Parenchymzellen der Blätter fast immer unverholzt, Koniferen- und Cycadeennadeln jedoch verholzt. Er meint, daß dies vielleicht eine Anpassung an das Perennieren sei, denn Koniferen mit einjährigen Nadeln zeigten die Erscheinung nicht. H. TROPSCH<sup>3)</sup> isolierte aus abgefallenen Buchenlaubblättern durch zweimalige Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure 48,1 0/0 der organischen Substanz an Lignin, wobei dieses Präparat 4,15 0/0 Methoxyl enthielt. Bei der Behandlung mit Salzsäure war  $\frac{1}{3}$  des in den Blättern vorhandenen Methoxyls abgespalten worden. Das Buchenlaublignin hat nach TROPSCH dasselbe Aussehen wie das aus den Hölzern isolierte Produkt und gibt wie dieses bei der Einwirkung von 5 n-Salpetersäure ein Nitroderivat. Die hohe Ausbeute und der geringe Methoxylgehalt, wie sie TROPSCH angibt, sind auffällig. Es ist vielleicht nicht sicher, ob man auf abgefallenes Buchenlaub unter allen Umständen die übliche Methode des Salzsäureaufschlusses anwenden kann. In Früchten und Samen ist häufig Lignin in sehr verschiedenen Mengen nachgewiesen worden.

Rhizikom, Kaulom und Phyllom bauen sich in gleicher Weise aus Geweben auf, die in den vielzelligen Pflanzen aus der Vereinigung zahlreicher Zellen hervorgehen. Nach der alten Einteilung von SACHS<sup>4)</sup> unterscheidet man Hautgewebe, Stranggewebe und Grundgewebe. Das

<sup>1)</sup> Cell. 4, 1 (1923).    <sup>2)</sup> M. 35, 333 (1914).    <sup>3)</sup> Abh. Kohle 6, 289 (1923).

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. H. MOLISCH, Anatomie der Pflanze, Jena 1920.

Hautgewebe bildet die Schutzhülle des Organismus, das Stranggewebe liefert die festigenden und leitenden Elemente, während das Grundgewebe den übrigen Teil des Pflanzenkörpers zusammensetzt.

Das Hautgewebe wird vielfach unverholzt gefunden; von den Einzellementen des Hautgewebes erweisen sich Haare bald als verholzt, bald als nicht verholzt, Stacheln als verholzt. Auch das Hautgewebe mancher Samen, soweit es z. B. die Samenflügel der Koniferen bildet, verholzt gelegentlich. Das Stranggewebe ist aus den Gefäßbündeln aufgebaut, welche ihrerseits eine Differenzierung in Holzteil und Siebteil, Xylem und Phloem, gestatten. Beide Teile entstehen aus dem zwischen ihnen liegenden Cambium, welches sich in allen noch wachstumsfähigen Gefäßbündeln findet. Das Stranggewebe ist der Hauptsitz der Verholzung; und in ihm ist es besonders das Xylem, welches schon nach kurzer Entwicklung stark verholzt. Das Xylem kann aus folgenden 4 Elementarorganen bestehen: Tracheen, Tracheiden, Librifasern und Holzparenchym. Die ersten drei sind stark verholzt und auch das Holzparenchym verholzt häufig. Insbesondere ist dies regelmäßig bei allen Pflanzen mit sekundärem Dickenwachstum der Fall; bei den Farnen und Equiseten bleibt jedoch das Holzparenchym zeitlebens unverholzt. Das Phloem kann aus folgenden Elementarorganen bestehen: Siebröhren, Geleitzellen, Bastfasern, Bastparenchym. Unter diesen neigen die Bastfasern sehr zur Verholzung. Die Zellen des Cambiums sind stets unverholzt. Das Grundgewebe kann sich zusammensetzen aus Parenchym, Sklerenchym, Collenchym und sekretführenden Zellen. Das Parenchym kann verholzen, die stark verdickten Sklerenchymzellen sind in der Regel verholzt, die Collenchymzellen jedoch verholzen niemals.

Stamm, Blatt und Wurzel sind, wie die Betrachtung der einzelnen Gewebsarten gezeigt hat, vor allem in den Stranggeweben stark verholzt. Diese Tatsache zeigt, daß die Verholzung mit bestimmten physiologischen Funktionen eng zusammenhängt. Physiologische Gesichtspunkte sind es, nach welchen G. HABERLANDT<sup>1)</sup> die ältere Einteilung der Gewebe durch eine komplizierte neuere ersetzt hat. Von den 12 Gewebsarten, die er 1904 unterschied, ist das Bildungsgewebe oder Meristem immer unverholzt, dasselbe gilt auch für das Assimilationssystem und meistens für das Adsorptionssystem. Dagegen ist das sogenannte mechanische System der Hauptsitz der Verholzung, und ebenso ist das Leitungssystem, besonders soweit es die Gefäßbündel umfaßt, durch starke Verholzung ausgezeichnet.

### 3. Die Bedeutung der Ligninbildung für die Pflanze.

Aus den bisherigen Darlegungen ist klar geworden, daß die Pflanze Lignin erst auf einer gewissen systematischen und individuellen Ent-

1) Vgl. z. B. WARMING-JOHANSEN, Lehrb. der allg. Botanik, S. 188 (1909).

wicklungshöhe zu bilden vermag. Die Ligninbildung wird vom Lebensprozeß aus eingeleitet, führt aber schließlich dazu, daß der Lebensprozeß in den der Verholzung anheimfallenden Zellen aufhört. Die verholzten Zellmembranen bleiben jedoch in Verbänden vereinigt, welche bestimmte Funktionen zu erfüllen haben. Es fragt sich nun, ob das einmal gebildete Lignin die Erfüllung dieser Funktionen begünstigt.

Experimentell ist die Frage so zu formulieren, ob die verholzten Gewebe sich irgendwie durch ihre mechanischen Eigenschaften von den unverholzten unterscheiden, und ob sich da irgendwelche Vorteile oder spezielle Eignungen ergeben. Zur Untersuchung dieser Fragen stehen die Methoden der Materialprüfung sowie der Kolloidchemie zur Verfügung.

Auf einen Zusammenhang der mechanischen Eigenschaften der Gewebe mit der Verholzung hat P. SONNTAG<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht. Nach ihm hat sich H. SCHELLENBERG<sup>2)</sup> mit der Frage beschäftigt. Er prüfte die Zugfestigkeit sowie die Dehnung der Hölzer und erörterte auch ihre Quellbarkeit und ihre Durchlässigkeit für Wasser. Den Grad der Verholzung stellte er in etwas primitiver Weise mit der Phloroglucin-Salzsäurereaktion fest; der Verholzungsgrad der untersuchten Bäume erwies sich ihm als nahezu gleich. Die Resultate seiner Untersuchung berechnete er auf den wirklichen Querschnitt, indem er von dem gesamten Querschnitt die Zellumina in Abzug brachte. Um das Verhältnis von Zellwand zu Zellumen festzustellen, wurden Querschnitte bei starker Vergrößerung auf Papier gezeichnet, die Lumina ausgeschnitten, alles ausgewogen und dadurch das gegenseitige Verhältnis ermittelt. So ließ sich die wirkliche Querschnittsfläche der Faser berechnen. Die Zugfestigkeit wurde nach der Methode von SCHWENDENER bestimmt, nach einem ähnlichen Prinzip ferner die Dehnung. Die nachstehende Tabelle enthält die Resultate seiner Untersuchungen an 11 Bäumen, deren Namen im Original nachzusehen wären.

Tabelle 80.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tragvermögen pro mm <sup>2</sup>											
in kg . . . . .	29,4	10,3	15,3	15,2	13,6	10,3	21,6	31,0	28,2	20,9	33,6
Ebenso nach Trocknen .	32,3	13,8	18,4	18,9			25,3	35,2	32,3		35,6
Längenzunahme beim Dehnen bis zum Reißen											
in % . . . . .	1,0	1,2	1,3	1,3	1,0	1,1	1,1	1,2	1,0	1,4	1,2

Zur Beurteilung der Quellbarkeit sowie auch der Permeabilität der Membranen für Wasser scheint SCHELLENBERG keine eigenen Versuche angestellt zu haben. Durch den Hinweis auf die Versuche anderer

<sup>1)</sup> Landw. Jahrb. 21, 866 (1892).

<sup>2)</sup> l. c.

Forscher glaubt er aber erweisen zu können, daß zwischen verholzten und unverholzten Membranen wesentliche Unterschiede nicht bestehen. „Nach den mechanischen Eigenschaften der verholzten Zellmembran ist zu schließen, daß ihre Substanz eine modifizierte Cellulose ist, deren mechanische Eigenschaften jedoch keine Veränderung erfahren; im Gegenteil, wir treffen bei den verholzten Membranen dieselben Abstufungen in der Größe der Festigkeit, Dehnbarkeit, Quellbarkeit, wie bei den unverholzten.“

P. SONNTAG<sup>1)</sup> hat sich in der Folge mehrmals sehr eingehend mit diesen Dingen beschäftigt. Er studierte zunächst bei der Nachprüfung der Darlegungen von SCHELLENBERG insbesondere Quellbarkeit, Festigkeit und Dehnbarkeit. Nach seiner Erklärung hat er die Ansichten SCHELLENBERGS völlig widerlegt. SONNTAG ermittelt den Verholzungsgrad durch quantitative Bestimmung der Inkrusten nach SCHULZE; diese Methode ist heute freilich nicht mehr haltbar. Gleichwohl geht aus seinen Versuchen klar hervor, daß die verholzten Membranen ein ganz bedeutend geringeres Quellungsvermögen zeigen als die unverholzten. Dies ergab sich durch die Messung der Querschnittszunahme bei der Quellung von stark verholzten sowie von schwach verholzten Fasern. Bei diesen Messungen muß nach SONNTAG besonders die Micellarstruktur, die Richtung der Micellarreihen, berücksichtigt werden. Man findet dann in der Querrichtung bei unverholzten Fasern bis zu 55%, bei verholzten Fasern aber nur gegen 5% Zunahme des Querschnittes der trockenen Faser. Ähnliches lehrt der Vergleich zwischen gebleichten und nicht gebleichten Membranen. Bei der Messung der Festigkeit muß nach SONNTAG ebenfalls in Betracht gezogen werden, daß außer der Verholzung auch andere Einflüsse aus den Wachstumsfaktoren sich ergeben. Vor allem sind Größe und Verteilung der Tüpfel (Poren) wichtig. Dieser Einfluß der Zellkonstruktion und des Zellverbandes äußert sich in gleicher Richtung, wenn man entweder nur Frühjahrs- oder nur Herbstholz zu den Versuchen heranzieht. Wenn man so Material, Bau der Zellwände (Poren) und Verkittung oder Zusammenhang der Zellen berücksichtigt, ergibt sich eine Schwächung der Zugfestigkeit durch die Verholzung.

Daß die Verschiedenheiten des gewachsenen Holzes groß sind, zeigt schon der Unterschied von Kernholz und Splintholz, ferner auch die Entdeckung von HARTIG<sup>2)</sup>, daß es besonderes Zugholz und besonderes Druckholz gibt. P. SONNTAG<sup>3)</sup> hat nun diese beiden Holzsorten auf Zugfestigkeit, Druckfestigkeit, Elastizität und Dehnbarkeit, Biegungsfestigkeit der Äste u. a. untersucht. Seine Resultate faßt er in folgenden Punkten zusammen:

<sup>1)</sup> B. Bot. 19, 138 (1901).

<sup>2)</sup> Nachweise bei SONNTAG, PRINGSHEIMS Jahrb., 39, 71 (1904).

<sup>3)</sup> l. c

„1. Die Oberseite (Zugseite) der Äste der Fichte, welche aus Weißholz besteht, hat eine doppelt so große Zugfestigkeit, wie die aus Rotholz bestehende Unterseite (Druckseite); Weißholz und Rotholz von Stämmen, welche Winddruck auszuhalten hatten, verhält sich ähnlich.

2. Die Unterseite (Druckseite) der Äste ist durch Ausbildung der stark verdickten Elemente des Rotholzes druckfester als die Oberseite.

3. Die Biegungsfestigkeit, speziell die Elastizitätsgrenze für Biegung des nicht homogenen Trägers, welchen die Äste darstellen, wird durch diese Anordnung erhöht, aber nur in seiner natürlichen Lage in der Richtung der Schwere (bei Stämmen in der Richtung des Winddruckes).

4. Die mechanischen Eigenschaften des Rot- und Weißholzes sind abhängig von der Micellarstruktur (der Größe und Form der Poren) und der chemischen Beschaffenheit der Zellwand.

5. Die größere Quellbarkeit des Rotholzes in der Längsrichtung erklärt sich aus der Micellarstruktur (geneigte Spiralen), dagegen die geringe absolute Volumen-Quellbarkeit aus der starken Verholzung.

6. Die Ursachen der Rot- resp. Weißholzbildung sind in den Druck- und Zugkräften, welche auf die Holztriebe wirken, und in heliotropischen Einflüssen zu suchen.“

Man findet in botanischen Büchern vielfach die Ansicht vertreten, und durch Zitierung SCHELLENBERGS gestützt, daß die Frage nach dem Einfluß der Verholzung auf die physikalischen Eigenschaften der Membran noch offen sei. An dieser Stellungnahme mag wohl hauptsächlich der Umstand Schuld tragen, daß die Arbeitsmethoden der Materialprüfung den Botanikern nicht eben nahe liegen. Allein schon die genaue Prüfung der Originalarbeiten von SCHELLENBERG und SONNTAG zeigt, daß die verholzte Membran sich nach der Beweisführung SONNTAGS von der unverholzten durch ein bedeutend geringeres Quellungsvermögen unterscheidet, daß ihre Zugfestigkeit vermindert, ihre Druckfestigkeit aber erhöht ist, und daß sie durch ihre Versteifung der Windwirkung ein größeres Widerstandsmoment entgegenzusetzen vermag.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Abhandlung hingewiesen, in welcher die in Rede stehenden Verhältnisse eingehend behandelt sind. In dieser ausgezeichneten neueren Arbeit hat sich A. LEON<sup>1)</sup> mit den technischen Anpassungen in der Natur beschäftigt. Die mechanischen Elemente des Holzes bilden danach ein Material, welches für bestimmte technisch wichtige Konstruktionen speziell geeignet ist. Die emporragenden Elemente, insbesondere die Gefäßbündel, sind vor allem auf Druck oder Knickung beansprucht; ihre Versteifung und ihre Anordnung in der Pflanze ermöglichen die Erzielung eines größeren Trägheits- und Widerstandsmomentes. Die verholzten Bauelemente müssen druckfest

<sup>1)</sup> Z. Ver. D. Ing., 62, 341 (1918).

sein, um das Gewicht der Pflanze tragen zu können, sie müssen biegungsfest sein, um die ununterbrochene Wasserleitung zu gewährleisten, und sie müssen auch der Beanspruchung durch den Wind gewachsen sein.

Mit der Änderung der Beanspruchung sieht man dann auch eine Änderung der Konstruktion und der Konstruktionsmaterialien Hand in Hand gehen. Zugfeste Konstruktionen sind anders geartet als druckfeste. An den auch auf Zug beanspruchten Stellen entsteht ein anderes Holz als an den auf Druck beanspruchten; das Weißholz ist viel zugfester als das Rotholz. „Die ROUXSche Theorie der unmittelbar das Wachstum anregenden Wirkung der Funktionierung ist also auch auf die Pflanzen übertragbar. Auch bei diesen ruft diese Wirkung die funktionelle Anpassung und funktionelle Gestaltung hervor, während das besonders Typische des funktionellen Baues auch hier vererbt ist.“

Teils vor den Untersuchungen von SCHELLENBERG und von SONNTAG, teils durch sie angeregt, finden sich in der botanischen Literatur mancherlei Meinungen über den Nutzen der Verholzung für die Pflanze ausgesprochen. Die wichtigsten seien hier mitgeteilt. Nach SACHS bewirkt die Verholzung Steigerung der Härte der Zellhaut, Verminderung ihrer Dehnbarkeit sowie leichte Durchdringlichkeit für Wasser ohne bedeutende Aufquellung. Durch diese Eigenschaften empfehlen sich verholzte Gewebe besonders zur Leitung von Wasser in der Pflanze. Es ist dagegen eingewendet worden, daß viele stark verholzte Membranen mit der Wasserleitung nichts zu tun haben, während andererseits auch Zellen bekannt sind, die unverholzt sind und doch zur Leitung von Wasser dienen. Nach den Untersuchungen von SONNTAG ist die geringere Quellungsfähigkeit der verholzten Membran wohl fraglos; und daß diese Eigentümlichkeit bei wasserleitenden Gefäßen von Wert sein muß, ist klar. SONNTAG meint übrigens, daß der besondere Wert der verholzten Membranen in ihrer sehr großen Duktilität gelegen sei, derzufolge sie den auf sie wirkenden Kräften auch über die Elastizitätsgrenze hinaus nachgeben können. Nach SCHELLENBERG werden durch die Verholzung die mechanischen Eigenschaften einer Membran nicht verändert, und infolgedessen können verholzte Membranen auch nicht irgendeine mechanische Funktion besser erfüllen als unverholzte. Diese Meinung ist nicht haltbar; allein sie veranlaßte SCHELLENBERG, einen anderen Zweck der Verholzung anzunehmen. Die Pflanze hat danach in der Verholzung ein Mittel, um Membranen gewissermaßen festzulegen, so daß sie ihre Form behalten und nicht mehr wachsen können. Die auffallendste Tatsache im Vorkommen der Verholzung, nämlich daß bei allen Pflanzen mit sekundärem Dickenwachstum die Elemente, welche innerhalb des Verdickungsringes liegen, früher oder später verholzen, würde hierdurch eine Begründung erhalten. Die Pflanze hat nach SCHELLENBERG einen unbedingten Vorteil davon, wenn die einmal fertig



gebildeten Elemente sich nicht mehr verändern können. PFEFFER<sup>1)</sup> weist darauf hin, daß die Pflanze Verdickung, Verholzung und Verkorkung nicht nötig habe, um das Wachstum zum Stillstand zu bringen. Das könne sie auch in wachstumsfähigen Zellen durch das Abnehmen des Turgors bewirken. Außerdem seien viele Zellen nicht mehr wachstumsfähig, die keine Verdickung und sichtbare Veränderung der Wandung erfahren hätten. Die Darlegungen von LEON überzeugen indes wohl von dem mechanischen Nutzen der Verholzung.

Aber auch wenn man den Versuchen von SONNTAG und den Ausführungen von LEON volle Beweiskraft zuerkennt, muß man zugeben, daß sie in einem Punkte vielleicht nicht befriedigen. Man sieht nämlich ohne weiteres ein, daß es nicht gut möglich ist, mechanisch fungierende verholzte Teile von Landpflanzen mit ebensolchen unverholzten zu vergleichen. Von einzelnen Schmarotzerpflanzen, vielleicht auch Wasserpflanzen abgesehen, gibt es eben keine Landpflanze, die unverholzte Gefäße hätte. Der im vorigen Kapitel entwicklungsgeschichtlich dargelegte Prozeß muß also auch entwicklungsmechanisch tief begründet sein. Aus grundsätzlichen Erwägungen heraus kommt man so zu der Ansicht, daß alle Betrachtungen über den Nutzen des Lignins für die Pflanze verfehlt sind, soweit sie einen bestimmten Vorteil des gebildeten Lignins ergeben, oder mit anderen Worten, der ligninbildenden Pflanze bestimmte Zwecke setzen wollen. An Stelle der teleologischen Betrachtungsweise hat also die kausale einzusetzen.

Zunächst läßt sich nach den vorangehenden Darlegungen folgender Tatbestand feststellen: Eine völlig beweisende Vergleichung der mechanischen Eigenschaften verholzter und unverholzter Membranen ist kaum durchführbar. Die verholzte Membran ist für spezielle mechanische Zwecke durch geringe Quellbarkeit, beträchtliche Druckfestigkeit und Knickfestigkeit gut geeignet. Die unverholzte Membran ist im allgemeinen weit quellbarer, weniger druckfest, dafür aber zugfester gebaut.

Betrachtet man die Zellmembranen als technische Konstruktionen, so ergibt sich je nach der durch die Lebensbedingungen gegebenen Art der Beanspruchung eine sehr verschiedene Durchführung derselben. Beim Umspültwerden von der Wasserströmung ist besonders Zugfestigkeit erwünscht. Damit im Zusammenhang scheint die Anisotropie der Cellulosefaser zu stehen, welche besondere Zugfestigkeit in der Längsrichtung gewährleistet und beim Einstellen in die Strömungsrichtung am wirksamsten wird. Durch Einlagerung isotroper Bauelemente in die anisotrope ursprüngliche Wand werden dann offenbar jene Effekte begünstigt, welche für die Landpflanzen von Wert sind.

Außer durch ihr Verhalten gegen äußere Bedingungen scheinen sich verholzte und nichtverholzte Membranen auch noch in einem anderen

<sup>1)</sup> W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie S. 36, Leipzig 1904.

Punkte zu unterscheiden. Nach sorgfältigen experimentellen Untersuchungen ist das Adsorptionsvermögen von Cellulose gering. Demgegenüber ist nach CASPARIS<sup>1)</sup> das Adsorptionsvermögen verholzter Membranen bedeutend gesteigert. Hierin soll nach diesem Autor eine physiologische Funktion liegen, welche durch die als Folge der Verholzung erhöhte Oberflächenwirkung der Tracheen und Tracheiden bedingt sei.

Nach unserer gesamten Erfahrung ist es gewiß nicht überraschend, daß bestimmte Organe und Bauelemente von Lebewesen ihrem Zwecke angepaßt sind. Die Bestätigung dieser allgemeinen Erfahrung im speziellen Falle der verholzten Gefäße verdient natürlich Interesse. Wir wollen aber wissen, welche chemischen Stoffe, welche physikalischen Kräfte im einzelnen bei der Ligninbildung beteiligt sind.

Damit verlassen wir aber die ganze Frage von dem Nutzen der Ligninbildung für die Pflanze, um andere Fragen zu stellen. Wann, wo und wie bildet sich das Lignin? Der zeitliche Verlauf der Ligninbildung und dessen Bedeutung ist bereits besprochen worden. Die Frage nach dem Orte der Ligninbildung führt nun sofort zu einer Reihe schwieriger zu behandelnder, aber durchaus präziser Problemstellungen.

#### 4. Chemie und Struktur der verholzten Membran.

In Anknüpfung an die Erfahrung, daß die Verholzung einer Membran durch die Einlagerung einer bestimmten Substanz, Lignin genannt, chemisch charakterisiert ist, ergeben sich zwei Möglichkeiten. Das in der Zellmembran vorgefundene Lignin kann sich entweder an Ort und Stelle gebildet haben, oder aber irgendwo an einer anderen Stelle entstanden und erst später irgendwie in der Zellmembran aufgespeichert worden sein. H. WISLIZENUS vertritt seit vielen Jahren eine Meinung letzterer Art; nach ihm soll das Lignin aus der Summe der aus dem Cambialsaft adsorbierten Stoffe bestehen. Im Zellsaft konnte bei verschiedenen darauf gerichteten Bemühungen jedoch niemals Lignin nachgewiesen werden; und nach den chemischen Eigentümlichkeiten des Lignins ist auch seine Löslichkeit im Zellsaft nicht recht anzunehmen. Das Lignin als solches scheint also eher an derselben Stelle, an der man es findet, auch entstanden zu sein. Daß eine Art Vorform des Lignins, eine Art Reservelignin oder Protolignin, welches im Zellsaft löslich ist und die Ligninreaktionen noch nicht gibt, existiert, ist natürlich nicht ausgeschlossen. Die Erwägung dieser Möglichkeiten führt zur Frage nach dem Mechanismus der Verholzung in der lebenden Pflanze; nach dem Wann und dem Wo der Ligninbildung sei nunmehr das Wie erörtert.

Allerdings ist hier noch auf folgendes hinzuweisen. Wenn man in der-

---

<sup>1)</sup> Pharm. M. I. c.

selben Art wie die Gewebe der einzelnen Pflanze die Zellmembranen verschiedener Pflanzenarten systematisch miteinander vergleicht, so ergibt sich, daß Pflanzenmaterial verschiedenen Ursprungs bei der chemischen Untersuchung sich recht verschieden verhält. Angesichts des wechselnden Habitus pflanzlicher Membranen glaubten die Chemiker besondere Lignocellulosen, Pektocellulosen, Mucocellulosen, Adipocellulosen und Kutocellulosen unterscheiden zu müssen. Solche Unterscheidungen sind für Praxis und Systematik von Wert. Allein man kann aus allen Zellmembranen doch ein und dieselbe Cellulose isolieren; und wir können wohl auch die Annahme machen, daß die an einem bestimmten Pflanzenmaterial erzielten Ergebnisse betreffend die Ligninbildung auch für anderes Pflanzenmaterial Geltung haben. Der sehr verschiedene Habitus der verschiedenen Pflanzenmaterialien wird dabei nicht bestritten. Die Zellmembranen sind ja Produkte von Lebensprozessen; diese werden im einzelnen je nach den speziellen Eigentümlichkeiten einer Pflanzengattung, eines Pflanzengewebes oder einer Zellart große Unterschiede zeigen können, im allgemeinen aber nach den gleichen großen Gesetzen sich abspielen müssen.

Von diesem allgemeinen Gesichtspunkte aus erheben sich folgende Fragen: Welche Substanzen zieht die Pflanze zur Ligninbildung heran? Welche Reaktionen spielen sich zwischen diesen Ausgangsstoffen der natürlichen Ligninbildung ab? Treten bei diesen Reaktionen besondere Hilfsmittel stofflicher Art, etwa Fermente, in Tätigkeit? Welches ist das Ergebnis der Reaktionen? Diese Fragen umschreiben etwa die Gruppe der biochemischen Probleme. Ihre Behandlung soll Klarheit darüber schaffen, ob sich für die Ligninbildung eine Reaktionsgleichung oder ein System von solchen aufstellen läßt, ob dabei katalytische Einflüsse mitspielen, ob endlich das Lignin als einheitlicher Körper oder als Gemenge aufzufassen ist. Weiter erhebt sich die Frage, wie sich das gebildete Lignin gegenüber den vorhandenen Stoffen der Membran verhält, insbesondere ob es mit der Cellulose eine chemische Verbindung eingeht, oder ob es mit den Bausteinen der Membran nur gemengsartig verkittet ist. Die erste Frage hat offenbar nur dann einen vollen Sinn, wenn man im Lignin eine chemische Verbindung oder doch wenigstens einen einheitlichen Grundkörper erblickt. In beiden Fällen, besonders aber, wenn man das Lignin für ein Gemenge hält, erheben sich neben den biochemischen Fragen biophysikalische, oder wie man auch sagen kann, kolloidchemische Fragen, welche den Quellungs- und Dispersionszustand, die molekulare Anordnung und die zwischen den einzelnen Bausteinen der Membran wirksamen Kräfte betreffen.

Über alle diese Fragen hat man durch das Studium der Struktur und der Bildung der Zellmembran im Pflanzengewebe selbst einige Aufschlüsse gewonnen. Hierbei ergab sich schon bei den älteren, mit sehr

einfachen Methoden arbeitenden Untersuchungen, daß das Nacheinander, wie es sich bei der Untersuchung jüngerer und älterer Pflanzen offenbart, auch bei der Untersuchung der Gewebe der einzelnen Pflanze zutage tritt. So konnte SANIO<sup>1)</sup> schon vor Jahrzehnten zeigen, wie bei der Behandlung von Geweben, die der Verholzung entgegengehen, mit Chlorzink-Jodlösung die Blaufärbung der Membranen jüngerer Zellen stetig in die Gelbfärbung der verholzten Zellen übergeht, wobei eine Zone der Grünfärbung den Beginn der Verholzung anzeigt. Auch neuere Untersuchungen haben die Methode festgehalten, durch Studien im Gewebe selbst Aufschlüsse zu suchen. Dabei ergab sich, daß mit den sehr einfachen älteren Methoden kein Auslangen gefunden werden konnte, und es sei daher zunächst die neuere Methodik kurz besprochen.

Zum Studium der Verhältnisse in den Zellmembranen und Geweben ist die mikroskopische Untersuchung natürlich unerlässlich. Zu diesem Zwecke kann das Material in verschiedener Weise vorbereitet werden. Man kann das Objekt einem sogenannten Macerationsverfahren<sup>2)</sup> unterwerfen; hierbei wird mit einem Macerationsmittel behandelt, wodurch im Falle der Membranuntersuchung der eine oder der andere Baustein der Membran zerstört werden soll. Die dann nur mehr aus nicht angegriffenen Baustoffen bestehenden Elemente gestatten, befreit von dem entfernten Konstituenten, eine bessere Übersicht. Als Macerationsgemische verwendet man SCHULZES Mischung, Chromsäure, das Reagens von E. SCHMIDT (Chlordioxyd) — diese drei entfernen die sogenannten Inkrusten unterschiedslos —, ferner eine Mischung von Alkohol und Salzsäure 3:1 mit einer nachfolgenden Behandlung mit 10proz. Ammoniak nach L. MANGIN, oder einfacher konzentriertes Ammoniak nach O. RICHTER; durch die beiden letzteren Macerationen wird Pektin und wohl auch etwas Lignin entfernt, wobei das Verfahren von O. RICHTER das gelindeste von allen ist.

Es ist aber auch wünschenswert, chemisch unverändertes Gewebe mikroskopisch zu untersuchen. Zu diesem Zwecke fertigt man Schnitte an, was früher von Hand aus, heute, besonders bei Serienversuchen, mit Mikrotomen verschiedener Konstruktion geschieht. Für die Einzelheiten dieses Verfahrens und der anderen hier erwähnten Arbeitsweisen muß auf die einschlägigen Hand- und Lehrbücher<sup>2)</sup> verwiesen werden. Die Schnitte werden, um ihre feineren Strukturen deutlich zu machen, gefärbt. Farbstoffe werden gewöhnlich vom gesamten Zellinhalt aufgenommen, sie färben „diffus“. Durch geeignete Behandlung ist es nun möglich, die Färbungen zu differenzieren, so daß dann nur bestimmte Gewebelemente, bestimmte Zellteile oder bestimmte Stoffe die charakteristische Farbe zeigen. Verschiedenartige Bestandteile treten besonders

<sup>1)</sup> PRINGSHEIMS Jahrb. 9, 50 (1873/74).

<sup>2)</sup> Vgl. E. STRASBURGER, Das botanische Praktikum, S. 267, Jena 1913.

dann hervor, wenn man ein System von Doppel- oder gar Dreifachfärbungen verwendet, wobei dann zwei oder gar drei Konstituenten sich durch bestimmte Färbungen aus dem übrigen mikroskopischen Bilde scharf abheben. Für die Unterscheidung von verholztem und unverholztem Gewebe steht heute eine ganze Anzahl von Doppelfärbungen zur Verfügung.

In besonderer Weise haben J. KÖNIG und E. RUMP<sup>1)</sup> das Prinzip des Macerationsverfahrens angewendet, um tiefer in die Chemie und Struktur der Pflanzenmembran einzudringen. Sie unterwarfen Zellmembranen, so wie sie im natürlichen Zustande vorlagen, einem System von Macerationen und hielten das jeweils gewonnene mikroskopische Bild photographisch fest. Von der natürlichen Zellmembran gingen sie zunächst zu einer sogenannten Rohfaser über, indem sie das Pflanzenmaterial mit 2proz. Glycerin-Schwefelsäure aufschlossen. Auf Grund ihrer Untersuchungen nehmen die beiden Forscher an, daß die Membran aus den chemischen Bauelementen Pentosan, Cellulose und Lignin zusammengesetzt ist, zu welchen sich als wachsartiger, völlig anders beschaffener Stoff das nur in geringer Menge vorhandene Cutin gesellt. Die Arbeit der Autoren war nun darauf gerichtet, die eine oder die andere Substanz völlig zu entfernen, um sodann die Struktur des hinterbleibenden Restes festzustellen. Es ergab sich, daß dies keineswegs gelingen wollte; vielmehr zeigte sich eine merkwürdige „teilweise Löslichkeit“. Von jeder Substanz war nämlich ein Teil schon durch Wasser unter Druck oder durch hydrolytisch wirkende Enzyme in Lösung zu bringen, ein anderer Teil durch Säure von 2—3%, der größte Teil der Zellmembran war jedoch in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Die Autoren unterscheiden daher sowohl für die Cellulose wie auch für die Pentosane und Lignine die drei Löslichkeitsstufen der Proto-, Hemi- und Orthokörper. Zur Zerlegung der Zellmembran in ihre chemischen Bauelemente wurde nun einmal durch schwache Oxydationsmittel — besonders Wasserstoffsuperoxyd von 3% bei Gegenwart von 2—3% Ammoniak — das Lignin zerstört und entfernt; bei dieser Operation hinterblieb eine fast weiße Rohfaser, welche aus Orthocellulose und Cutin bestand. Ein anderes Mal konnte durch Schwefelsäure von 72% die Orthocellulose aufgelöst und dem Gefüge der Zellmembran entzogen werden. Bei dieser Operation hinterblieben Lignin und Cutin.

Wurden endlich Oxydation und Hydrolyse miteinander kombiniert, so blieb von der ursprünglichen Zellmembran schließlich nur das Cutin übrig. Wenn einerseits die Rohfaser hydrolysiert, andererseits der Rückstand von der Schwefelsäurehydrolyse oxydiert wurde, so hinterblieb in beiden Fällen als letzter Rest der nicht entharzten und entfetteten

---

<sup>1)</sup> Z. N. G. 28, 177 (1914).

Zellwand das Cutin, wobei die beiden Wege der Bestimmung zu annähernd gleichen Werten führten.

Über das Cutin sei folgendes bemerkt: Es findet sich in fast allen Pflanzenteilen, besonders aber in den äußeren Membranteilen, wo ihm vor allem die biologische Bedeutung des Schutzes gegen Welken und gegen äußere Angriffe zukommen soll. Mit Beziehung auf die Cuticularsubstanz, wie das Cutin auch genannt wird, bemerkt H. MOLISCH, daß die höheren Landpflanzen gewissermaßen in einem Fettmantel stecken. Der Cutingehalt alter Hölzer ist kaum nennenswert; er beträgt 0,14 bis 0,16%. Einjährige Pflanzen enthalten 0,5—2,0% dieses Stoffes; die Schalen der Äpfel 3,51, die der Kartoffel 7,79%.

Das Cutin hat manche Reaktionen mit dem Lignin gemeinsam; gleichwohl ist es chemisch von ihm völlig verschieden. Schon WISSELINGH<sup>1)</sup> zeigte, daß es seiner chemischen Natur nach aliphatischen Estern nahe steht. W. SUTHOFF<sup>2)</sup> hat Cutin verseift und die dabei gewonnenen Alkohole und Säuren untersucht. Die Alkohole wurden nur in einer Ausbeute von etwa 1% des Ausgangsmateriales erhalten; ihr Schmelzpunkt lag bei 55—56°. Die Analysendaten wiesen auf ein Gemisch von Cetylalkohol und Oktadecylalkohol hin. Die Säuren wurden in einer Menge von etwa 10% des angewendeten Cutins gewonnen; ihr Schmelzpunkt lag bei etwa 30°. Nach der Analyse konnte ein Gemisch von Nonylsäure und Caprinsäure vorliegen. Nach Ausbeute und Rechnung scheint das Verhältnis der Säuren zu den Alkoholen mindestens wie 10:1 zu sein. Es müssen also im Cutin neben Estern wohl auch andere nicht saure Verbindungen vorliegen.

Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben nun, daß die nach den verschiedenen Behandlungsweisen des Ausgangsmateriales erhaltenen Rückstände, und zwar Rohfaser, Cellulose, Lignin sowie auch Cutin noch sehr deutlich die ursprüngliche Struktur der Pflanzenmembran zeigten. Diese photographisch festgehaltenen Beobachtungen verdienen in der Tat besondere Aufmerksamkeit. „Man muß hiernach in der Zellmembran ein inniges Gemenge, eine Durchwachsung verschiedener Substanzen annehmen, von denen die eine oder die andere dem geschlossenen Ganzen entzogen werden kann, ohne daß dabei das ursprüngliche Gefüge zerstört wird“.

Es wurde bereits mitgeteilt, daß J. KÖNIG durch das Studium der Löslichkeitsverhältnisse der Wandbausteine dazu kam, für sie verschiedene Kondensationsstufen anzunehmen. Auch wenn man diese Auffassung nicht teilt, sondern der Meinung ist, daß auch eine einheitliche Substanz bei bestimmten Bewirkungen keineswegs quantitativ reagieren müsse, läßt sich doch nicht verkennen, daß die umfangreichen

<sup>1)</sup> Nach Ref.: Z. f. wiss. Mikr. 12, 529 (1895).

<sup>2)</sup> Z. N. G. 17, 62 (1909).

Versuchsergebnisse von KÖNIG und RUMP sehr für die von ihnen vortragene Auffassung sprechen, daß in der Zellmembran ein inniges Gemenge, eine Durchwachsung verschiedener Substanzen vorliegt.

Im übrigen drückt J. KÖNIG die Meinung aus, daß „die Lignine aus der Cellulose durch Einlagerung von Alkylgruppen“ entstehen. Die von den Autoren mitgeteilten Analysenzahlen — man vergleiche hierüber die Tabelle Nr. 7! — sind mit einer solchen Annahme indes nicht vereinbar. Auch sonst ist gerade diese theoretische Auffassung nicht durch Tatsachen zu stützen. Doch soll auf diese Theorie im 11. Kapitel noch eingegangen werden.

Ganz andere Vorstellungen über den Aufbau pflanzlicher Membranen hat in neuester Zeit E. SCHMIDT geäußert. Es wurde bereits erwähnt, worin das Aufschlußverfahren von E. SCHMIDT besteht, sowie auch, daß es ebenso wie andere Verfahren zu einer Zerlegung der Membran in einen in Lösung gehenden und einen zurückbleibenden Anteil führt. Den zurückbleibenden Anteil nennt E. SCHMIDT Skelettsubstanz, den in Lösung gehenden Inkrusten. Nach seiner Darstellung erweisen sich als zweckmäßig zur Zerlegung pflanzlicher Zellmembranen in Skelettsubstanz und Inkrusten 5—6proz. wässrige Chlordioxydlösungen, wobei durch nachträgliche Einwirkung von 2proz. Natriumsulfitlösung auf die von Chlordioxyd angegriffenen Zellmembranen der Aufschluß „bereits fast völlig beendet“ ist. Nach Angabe SCHMIDTS hat sich die Methode auch für die „Inkrustenforschung“ der höheren Pilze, Archegoniaten und Phanerogamen als brauchbar erwiesen. Nach seiner Vorstellung kann der Aufbau der Zellmembran durch folgendes Schema<sup>1)</sup> wiedergegeben werden:

Zellmembran	{	Skelettsubstanz	{ Cellulose bzw. Chitin vergesellschaftet mit Hemicellulosen und Pentosanen
		Inkruste	{ Hexosane und Pentosane, gekuppelt mit dem von Chlordioxyd angreifbaren Membranbestandteil

Über den chemischen Mechanismus des Aufschlußverfahrens mit Chlordioxyd findet sich in der neusten Publikation von E. SCHMIDT<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern folgende Gruppe von Auffassungen: Bei der Einwirkung von Chlordioxyd auf pflanzliche Zellmembranen werden wasserunlösliche Bestandteile derselben in wasserlösliche übergeführt. Diese bestehen aus Oxydationsprodukten des von Chlordioxyd angreifbaren Membranbestandteiles und aus Kohlehydraten. Durch die Behandlung mit Chlordioxyd entstehen aber auch solche Oxydationsprodukte, die in Wasser unlöslich sind. Diese werden durch Behandlung mit Natriumsulfit in lösliche Form übergeführt. Man gewinnt so Substanzen, die sich erst nach einer erneuten tiefgreifenden Oxydation mit

<sup>1)</sup> E. SCHMIDT, E. GEISSLER, P. ARNDT und F. IHLOW, B. 56, 23 (1923).

<sup>2)</sup> E. SCHMIDT, W. HAAG und L. SPERLING, B. 58, 1394 (1925).

Chlordioxyd in zwei Komponenten zerlegen lassen, und zwar einerseits in Polysaccharide, welche in absolutem Alkohol unlöslich sind, andererseits in Umsetzungsprodukte des von Chlordioxyd angreifbaren Membranbestandteiles, welche in absolutem Alkohol löslich sind. Die durch Chlordioxyd gelösten Polysaccharide enthalten wesentliche Mengen Galakturonsäure. Auch aus der Skelettsubstanz können durch Behandlung mit Alkalien Polysaccharide herausgelöst werden, und zwar solche, welche weder durch Chlordioxyd noch durch Natriumsulfit angegriffen wurden. Auch sie enthalten saure Bestandteile, und zwar Glucuronsäure.

E. SCHMIDT ist der Ansicht, daß die von ihm isolierten sauren Substanzen bereits in der ursprünglichen Membran vorhanden waren. Angesichts ihres neutralen Charakters stellt er sich die Verknüpfung so vor, daß die Membran in großen Zügen betrachtet ein zweifacher Ester sei, deren Alkohol in der Skelettsubstanz die Cellulose, in der Inkruste der von Chlordioxyd angreifbare Membranbestandteil sei. Ferner wird aus dem gleichzeitigen Auftreten eines oxydierbaren Anteiles sowie von Polysacchariden bei der Einwirkung von Chlordioxyd auf das Pflanzenmaterial und später auf das durch Behandlung mit Natriumsulfitlösung erhaltene Produkt der Schluß gezogen, daß diese beiden Bestandteile ursprünglich aneinander gekettet waren. Auch mit Rücksicht auf den durch die Arbeiten anderer Autoren wahrscheinlich gemachten phenolischen Charakter des Lignins wäre nach SCHMIDT als Bindung zwischen den von Chlordioxyd angreifbaren Membranbestandteil und den Polysacchariden die eines Esters zu folgern. Neben dieser Esterbindung erscheine eine glucosidische Verknüpfung der beiden Spaltstücke nicht unwahrscheinlich.

Allein dies sind doch mehr theoretische Erwägungen. Über die experimentellen Befunde SCHMIDTS findet sich an anderer Stelle dieses Buches eine Anschauung begründet, welche die Resultate des genannten Autors weit einfacher deutet, allerdings damit auch deren Wert für die Beurteilung der Struktur der Zellmembran sehr einschränkt.

Unter Zuhilfenahme eines Systems von Färbungen hat M. M. MEHTA<sup>1)</sup> versucht, die Verteilung der chemischen Konstituenten der Zellmembran im Pflanzengewebe selbst zu erforschen. Zur Vorbereitung dieser Färbungen wurden zunächst die einzelnen chemisch differenzierbaren Baustoffe der Membran nach Methoden der organisch-chemischen Literatur isoliert. Es wurden Präparate von Cellulose, Hydrocellulose, Oxy-cellulose, Mannan, Galaktan, Gummi, Pektin, Lignin und noch einigen anderen Substanzen hergestellt. Die Herstellung des Lignins erfolgte durch Druckaufschluß mit Alkali; bei der Bereitung dieses Alkalilignins wurden die speziellen Bedingungen des Verfahrens von MEHTA

---

<sup>1)</sup> Bio. J. 19, 979 (1925).



selbst — diese wurden bereits S. 50 mitgeteilt — eingehalten. Jedes dieser Präparate für sich wurde nun mit 17 verschiedenen Reagenzien behandelt. Unter diesen Reagenzien befand sich eine größere Anzahl organischer Farbstoffe, weiters das Phloroglucin-Salzsäure-, sowie ein Vanillin-Schwefelsäure-Reagens, endlich auch anorganische Farbstoffe. Bei den Färbungen wurde besonders auch auf ihre Intensität geachtet. Die gewonnenen Erfahrungen sind im Original tabellarisch zusammengefaßt. Es ergab sich, daß durch jedes einzelne Reagens mehrere der genannten Substanzen mehr oder weniger stark gefärbt wurden; keine der erzielten Färbungen erwies sich als charakteristisch für eine einzige Substanz. Bei den Untersuchungen im Gewebe ergab sich dann die methodisch verwertbare Beobachtung, daß der von einem Bestandteil aufgenommene Farbstoff durch einen anderen Farbstoff verdrängt werden könne. Dies wurde bei Untersuchungen an Schnitten von Fichtenholz festgestellt. Über die sowohl bei den Färbungen als auch bei den Nachfärbungen gemachten Beobachtungen finden sich in der Originalarbeit Tabellen.

Die Färbungen der isolierten Präparate bilden eine Reihe zusammengehöriger Tatsachen, die Färbungen der Schnitte eine weitere. Eine dritte Reihe von Tatsachen ergab sich, als versucht wurde, dem Gefüge der Schnitte einzelne chemische Bestandteile durch geeignete Maceration zu entziehen und den Erfolg der Maceration durch darauffolgende Färbung zu kontrollieren. Es war ein ganzes System von Färbungen nötig; man mußte sowohl macerierte als auch nichtmacerierte Schnitte mit verschiedenen Reagenzien färben und trachten, durch Kombination aller Beobachtungen die einzelnen Konstituenten zu lokalisieren. Die Arbeit ließe sich natürlich wesentlich vereinfachen, wenn durch ein besonderes Macerationsmittel ein bestimmter Bestandteil, und nur dieser, quantitativ entfernt würde, und wenn weiters streng spezifische Farbenreaktionen für die einzelnen Konstituenten aufgefunden würden. Zur Maceration oder Extraktion verwendete MEHTA folgende Mittel: 0,5proz. Oxalsäure, 0,5proz. Ammonoxalatlösung und 3proz. Ammoniak zur Entfernung des Pektins, 4proz. Natronlauge zur Entfernung der Hemicellulosen, sowie 3proz. Salzsäure und 95proz. Alkohol. Die Extraktion wurde durch 6—8stündiges Erwärmen der Schnitte auf dem Wasserbade vorgenommen; nach jeder Stunde wurde die überstehende Flüssigkeit abgossen und mit frischem Reagens weiter extrahiert. Nachher wurde mit heißem Wasser gewaschen und gefärbt.

Die den Untersuchungen von MEHTA zugrunde liegenden Arbeitsideen verdienen Beachtung. Allein die Art der Durchführung dieser Ideen ist in vieler Beziehung anfechtbar, weshalb auch auf die ausführliche Wiedergabe der Versuchsergebnisse und Schlüsse der Autorin verzichtet wird. Hier soll nur derjenige Punkt erörtert werden, der auf

den Ligninnachweis Bezug hat. Die Autorin ist der Meinung, daß man das von ihr isolierte Lignin, ein Alkalilignin, gewonnen durch Aufschluß unter 10 Atmosphären Druck, mit dem genuinen Lignin ohne weiteres gleichsetzen dürfe; oder sie glaubt wenigstens, daß ihr Ligninpräparat sich bei Färbungen genau so verhalten müsse wie das genuine Lignin. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Aus den z. B. im Abschnitt 3 des 3. Kapitels mitgeteilten Tatsachen geht hervor, daß sich die Ligninpräparate der Literatur in ihrem Verhalten bei den Farbenreaktionen vom genuinen Lignin nachweislich unterscheiden. Übrigens fand ich bei nicht publizierten Versuchen, daß speziell im Falle der Alkalilignine die Farbenreaktionen des genuinen Lignins umso undeutlicher werden, je höher man mit Druck und Temperatur des Aufschlusses geht. Die Nichtberücksichtigung dieser Tatsachen läßt alle Schlüsse der Arbeit zweifelhaft erscheinen. Dies sei noch an folgendem Beispiele klargemacht. Mit dem Präparat von MEHTA tritt die Phloroglucin-Salzsäurereaktion nicht ein. Daraus schließt sie nun, daß auch die Phloroglucin-Salzsäurereaktion im Gewebe nicht vom Lignin herrührt, und muß daher diese Reaktion, wo immer sie eintritt, auf andere Bauelemente zurückführen. Lignin gibt also nach MEHTA diese typische Reaktion nicht, Baumwollcellulose und Gummi geben sie.

Am besten gesichert sind allem Anscheine nach diejenigen Ergebnisse der besprochenen Untersuchung, bei denen es sich um den Nachweis des Pektins handelte. Es ergab sich, daß die Mittellamelle junger Stämme aus neutraler Pektinsubstanz zusammengesetzt war, während bei alten Stämmen das Pektin fehlte. Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit mancherlei Feststellungen der botanischen Literatur, bei denen in der sogenannten Mittellamelle der Zellmembran im Gewebe Pektin festgestellt wurde.

Kürzlich hat G. I. RITTER<sup>1)</sup> eine wichtige Untersuchung durchgeführt, in der er feststellte, daß das Lignin hauptsächlich in der Mittellamelle abgelagert ist, weniger in den anderen Schichten der Zellwand. Würfel aus verschiedenen Hölzern von 13 mm Kantenlänge wurden einmal mit Chlor und Natriumsulfit, ein anderes Mal mit Schwefelsäure von 72 % maceriert; der Rückstand wurde jeweils mikroskopisch, polarimetrisch und analytisch untersucht. Ferner wurden Würfel von 3 mm Kantenlänge mit Schwefelsäure behandelt, wobei Cellulose wie oben in Lösung geht. Das Lignin bildet hiebei zum kleineren Teil eine feine Suspension, zum größeren verbleibt es in der Würfelform; nur der Würfel soll das Lignin der Mittellamelle repräsentieren. Auf die Mittellamelle kommen 75 % Lignin, auf die anderen Ablagerungsstellen 25 %. Das Lignin der Mittellamelle ist typisch geformt, hellbraun und ent-

<sup>1)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 17, 1194 (1925).

hält bei der Roterle 13,6% Methoxyl, bei der Weißkiefer 10,8%. Das in den anderen Schichten der Zellwand auftretende Lignin zeigt nicht die typische Formung, ist fast schwarz und enthält im Falle der Roterle nur 4,8%, im Falle der Weißkiefer nur 4,3% Methoxyl.

Außer den eben genannten Forschern, die sich experimentell mit der Chemie und Struktur der Zellmembran beschäftigt haben, haben auch noch andere Forscher Meinungen über die Struktur der Zellmembran geäußert. Zur Beurteilung der Sachlage steht jedoch kein größeres Tatsachenmaterial zur Verfügung, als hier dargelegt wurde. So konnten einzelne Autoren das Lignin am Orte seines Auftretens entstehen lassen, andere Autoren wieder an anderer Stelle. Auch die Bindungsform des Lignins in der Zellmembran wird verschieden gedeutet. Vieles spricht für eine diffuse Verbreitung in der Membran, für eine mechanische Durchwachsung der ursprünglich vorhandenen Cellulose. Andererseits stellt jedoch die schließlich gebildete verholzte Zellwand eine biologische Einheit dar; und in ihr sind weder alle Eigenschaften der reinen Cellulose noch auch manche Eigentümlichkeiten isolierter Ligninpräparate anzutreffen.

Chemisch betrachtet unterscheidet sich die Cellulose jedenfalls durch ihren relativ einfachen Bau von dem komplizierteren Lignin; sie baut sich völlig aus Glucoseresten auf, ist das Polymere eines Glucoseanhydrides, Lignin dagegen enthält Methoxylgruppen, vielleicht auch Acetylgruppen, und läßt bei mancherlei Spaltungen aromatische Körper entstehen. Sucht man im Bereiche der Zellwand nach Substanzen, welche ihrem Baue gemäß zwischen Kohlenhydraten nach Art der Cellulose und methoxylhaltigen Substanzen mit homocyclischen Bauelementen nach Art des Lignins stehen, so kann man die Pektinsubstanzen nicht übersehen. Es sei daher an dieser Stelle alles mitgeteilt, was die neuere Forschung über diese Substanzen ergeben hat.

Unsere Kenntnisse über Pektin sind zur Zeit noch sehr lückenhaft. FELLEBERG<sup>1)</sup> hat festgestellt, daß die Pektinsubstanzen leicht verseifbare Methylester von Carbonsäuren sind. Er stellte aus verschiedenen Materialien, nämlich Johannisbeeren, Quitten, Äpfeln, Orangen und Steckrüben, Pektinpräparate her, welche sich mehr oder weniger im Methoxylgehalt unterschieden. FELLEBERG gelangt zu der Annahme, daß alle Pektinsubstanzen gleich viele Carboxylgruppen enthalten, welche jedoch durch Methylalkohol verschieden hoch verestert sind. Die beiden Endpunkte dieser Reihe bilden das lösliche neutrale Pektin, dessen Vorläufer das unlösliche Protopektin sein soll, sowie die unlösliche Pektinsäure.

Wie S. B. SCHRYVER und D. HAYNES fanden, kann man durch Aus-

---

<sup>1)</sup> Bio. Z. 85, 118 (1918).

ziehen mit einer 0,5proz. Lösung von Ammonoxalat<sup>1)</sup> eine Pektinsubstanz sauren Charakters gewinnen, die in Wasser löslich ist und Pektinogen genannt wurde. Bei längerem Stehen mit Kalkwasser gelatinierte das Pektinogen; auch verwandelt es sich bei Zimmertemperatur in alkalischer Lösung leicht in eine stärker saure Pektinsubstanz. Die letztere stimmte bei verschiedenen Ausgangsmaterialien annähernd auf die Formel  $C_{17} H_{24} O_{16}$  und lieferte bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol in einer Menge, welche auf ein Molekül Pentose in der angegebenen Formel schließen läßt.

In Bestätigung der Angaben von FELLEBERG konnte S. B. SCHRYVER mit mehreren Mitarbeitern<sup>2)</sup> aus den verschiedensten untersuchten Pflanzengeweben durch Einwirkung von Natronlauge Methylalkohol abspalten. Daneben wurden mit Alkali sogenannte Cytopenane, Substanzen von Pentosancharakter ausgezogen, welche keine saure Natur besaßen. Zwischen dem Gehalt der Gewebe an Cytopenanen und der Ausbeute an Methylalkohol bei der Alkalibehandlung wurde jedoch kein konstantes Verhältnis gefunden. Aus dem Rückstand der Behandlung mit Natronlauge konnten die Pektinstoffe mit wässriger Ammonoxalatlösung extrahiert werden. Diese Lösungen enthielten die oben erwähnte saure Pektinsubstanz, die nunmehr als Cytopektinsäure bezeichnet wurde. Aus sehr verschiedenen Pflanzenmaterialien, wie weißen Rüben, Zwiebeln, Kohl, Äpfeln, wurden Präparate der Cytopektinsäure erhalten, die in der Zusammensetzung, im Drehungsvermögen und in der Furfurolausbeute übereinstimmten. Die Elementarzusammensetzung war 41,82—42,88% C, 5,31—5,71% H, die spezifische Drehung betrug + 260 bis 280°.

Schon im Jahre 1917 hat F. EHRLICH<sup>3)</sup> mitgeteilt, daß sich die Pektinsubstanzen aus Galakturonsäuremolekülen aufbauen, die anhydrioch miteinander verknüpft sind. In Fortführung dieser Versuche hat er sich neuerlich mit der Zusammensetzung der Pektinstoffe der Zuckerrübe beschäftigt<sup>4)</sup>. Das unlösliche Pektin der Pflanze geht nach dieser Arbeit durch siedendes Wasser in lösliches Hydropektin über, ein Vorgang, der beim Arbeiten mit 1—2 Atmosphären Druck wesentlich beschleunigt wird. Beim Eindampfen der Lösung findet jedoch teilweise Zersetzung statt. Man kann aus den ausgelaugten Trockenschnitzeln der Zuckerrübe bei erschöpfender Extraktion bis zu 40% und mehr Hydropektin gewinnen. Das Hydropektin läßt durch Alkohol von 70% in ein unlösliches Calcium-Magnesiumsalz der Pektinsäure und in ein lösliches Araban zerlegen.

<sup>1)</sup> Bio. J. 10, 539 (1917).

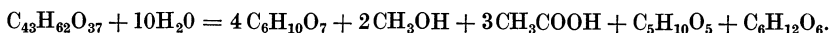
<sup>2)</sup> H. F. CLAYTON, F. W. NORRIS und S. B. SCHRYVER, Bio. J. 15, 643 (1922).

<sup>3)</sup> Ch. Z. 41, 197 (1917).

<sup>4)</sup> F. EHRLICH und R. V. SOMMERFELD, Bio. Z. 168, 263 (1925).

Das Araban bildet 25—35% der Ausbeute. Es ist linksdrehend,  $[\alpha]_D^{20}$  beträgt — 105°. In ihm liegt ein Gemenge von verschiedenen Arabinoseanhydriden vor. Die Resultate der Acetylierung dieses Arabans deuten auf zwei freie Hydroxylgruppen pro Mol Arabinose hin. Das Calcium-Magnesiumsalz der Pektinsäure bildet 65—75% des Hydropektins. In gereinigtem Zustande enthält es ca. 6,3% Methoxyl,  $[\alpha]_D^{20} = +130^\circ$ . Salzsäure spaltet Furfurol ab. Interessant ist, daß die Pektinsäure auch Acetyl enthält.

Die vollkommene Aufspaltung der Pektinsäure lieferte 64,8% Galakturonsäure, 12,8% Essigsäure, 13,1% Galaktose, 11,7% Arabinose, 6,7% Methylalkohol. Bei der Hydrolyse tritt zwischendurch eine Substanz in einer Ausbeute bis zu 15% des Hydropektins auf, in der F. EHRLICH zuerst eine Polygalakturonsäure vermutete. Gegenwärtig hält er sie für eine Digalakturonsäure, entstanden durch Zusammenschluß von 2 Molen d-Galakturonsäure unter Austritt von 2 Mol Wasser, wobei die Aldehydgruppen mit Hydroxylgruppen wechselseitig verknüpft wurden, beide Carboxylgruppen aber freiblieben. Neben der „Digalakturonsäure a“ scheint es auch in der Mutterlauge eine „Digalakturonsäure b“ zu geben. Für den ganzen hydrolytischen Prozeß erörtern die Autoren die Gleichung:



Ganz ähnlich wie in der Ligninchemie sieht man auch bei Pektinstoffen, daß die isolierten Präparate wohl eine gewisse Eintönigkeit zeigen, daß sie aber doch von dem in den Membranen anwesenden Pektin deutlich verschieden sind. Die Möglichkeit und die Notwendigkeit solcher Unterscheidungen verrät sich schon in der Nomenklatur der einzelnen Autoren („Pektinogen-Pektin“, „Pektin-Hydropektin“, „Protopektin-Pektin“ u. ä.); nach den Angaben aller Autoren gewinnt man jedenfalls das Bild, daß die isolierten Pektinpräparate mit dem „genuinen Pektin“ nicht identisch sind. Besonders charakteristisch für das genuine Pektin ist sein Gehalt an Methoxyl, an Acetyl, seine leichte Veränderlichkeit bei der Isolierung; seine Fähigkeit, bei der Hydrolyse verschiedene Zucker zu liefern (Arabinose und Galaktose), zeigt zusammen mit den vorgenannten Eigentümlichkeiten, daß das genuine Pektin kein polymeres Kohlenhydrat sein kann, sondern ein nach anderem Bauplan, nach dem Bauplan eines „großen Moleküls“ gebauter Stoff.

Pektin ist insbesondere dem Primärlignin von FRIEDRICH und DIWALD in mancher Beziehung ähnlich. Neuerdings wird für das Pektin eine Ringformel vorgeschlagen<sup>1)</sup>, die manches für sich hat. Nach dieser Auffassung wären im Pektinmolekül homocyklische Kerne präformiert.

<sup>1)</sup> D. R. NANJL, F. I. PATON und A. R. LING, Soc. Ind. 44, 253 (1925); C. 1925, II, 394; vgl. auch F. W. NORRIS und S. B. SCHRYVER, Bio. J. 19, 676 (1925); C. 1926, I, 416.

Wenn hier weiter auf den entwicklungsgeschichtlichen Zusammenhang zwischen reiner Cellulosewand, pektinhaltiger Mooswand und verholzter Zellwand der Gefäßpflanzen hingewiesen wird, ferner auf das Auftreten des Pektins in jungen Lamellen und endlich auf den Umstand, daß das Pektin einen ähnlichen Bauplan besitzen muß wie das Lignin, so sind damit die Elemente hervorgehoben, welchen jede Theorie der Ligninbildung wird Beachtung schenken müssen.

##### 5. Lebensprozesse, welche mit der Ligninbildung im Zusammenhang stehen.

Die Ligninbildung kann jedoch keineswegs nur als chemischer Prozeß aufgefaßt werden. Vollzieht sich doch die Verholzung in der lebenden Pflanze nicht nur in vereinzelt Zellen, sondern in ganzen Gewebekomplexen bestimmter Funktion und im engsten Zusammenhang mit dem Leben und Weben des gesamten Gewächses. Es gibt in der Literatur einen größeren Versuch, Verholzung und Pflanzenleben zu verknüpfen. Er sei zunächst besprochen.

H. WISLICENUS hat sich mehrfach mit den Fragen des stofflichen Aufbaues und Abbaues des Holzes und seiner beiden wesentlichen Komponenten, Cellulose und Lignin, beschäftigt. Er gelangte dabei zu eigenartigen Auffassungen, welche zwar von den Ligninforschern kaum angenommen worden sind, denen aber allem Anscheine nach auch niemals eine mehr als beiläufige Kritik zuteil wurde. Es seien zunächst die Ansichten von WISLICENUS zusammenhängend dargestellt, hernach sein Beweismaterial näher betrachtet und daran eine kurze kritische Erörterung geknüpft. Die Darlegung kann um so leichter im Sinne von H. WISLICENUS erfolgen, als der genannte Forscher seine Ansichten in einem in der Cellulosechemie erschienenen ausführlichen Vortrag<sup>1)</sup> erst kürzlich entwickelt hat.

Den eigentlichen Kernpunkt der Erwägungen von WISLICENUS bildet der Gedanke, daß die Erscheinungsformen und die Lebensfunktionen des pflanzlichen wie des tierischen Organismus „durchaus zuerst und stofflich nach ihrer bestimmenden Ursache ganz vorherrschend kolloidchemische Vorgänge und Gesetzmäßigkeiten“ sind. Dieses Zitat charakterisiert gut die eindringliche und nachdrückliche Art, mit der WISLICENUS auf die Bedeutung der Kolloidchemie für die Frage des Verholzungsprozesses hinweist. Unter Lignin versteht WISLICENUS einen stofflichen Kollektivbegriff, „nicht ungeordneter Art, sondern nach kolloidchemischen Gesetzmäßigkeiten geordneter Art“. „Der Name ‚Lignin‘ muß der Summe aller der Stoffe vorbehalten bleiben, die beim physiologischen Aufbau des Holzes die ursprünglich entstandene Ge-

<sup>1)</sup> Cell. 6, 45 (1925).

rüst- oder Membrancellulose ‚verholzen.‘ Demnach definiert WISLICENUS das Lignin als ‚die Summe aller verholzenden hochmolekularen Stoffe, die aus dem Bildungs- oder Cambialsaft der Holzpflanze zunächst durch Adsorption und weiter durch sonstige kolloide Admasierung oder Komolierung auf dem Oberflächenkörper Cellulosefaser oder Cellulosemembran in der sommerlichen Vegetationsperiode niedergeschlagen werden‘.

In energetischer Beziehung schreibt WISLICENUS die Hauptwirksamkeit beim Aufbau des Holzes der ‚kolloiden Gesetzmäßigkeit der Adsorption‘ zu. Die Wirksamkeit chemischer Kräfte verweist er in die ‚Wahrscheinlichkeit chemischer Nebenreaktionen‘. Im Holz erblickt er das gesetzmäßige Ergebnis einer kolloidchemischen ‚Adsorptionssynthese‘. ‚Die Gerüst-Cellulose ist das Adsorbens, das kolloide Baumaterial des Lignins ist das Adsorbendum.‘

Zu diesen Resultaten kommt WISLICENUS<sup>1)</sup>, indem er den sogenannten Frühjahrssaft der Bäume mit dem Cambialsaft bezüglich ihres Gehaltes an adsorbierbaren Substanzen vergleicht. Zur Gewinnung des Frühjahrssaftes wurden lebende Bäume gegen Ende April in einer Höhe von 30—40 cm auf etwa 10 cm Tiefe mit dem PRESSLERSchen Zuwachsbohrer angebohrt. In der Öffnung wurde ein gebogenes Glasrohr mit Baumwachs eingedichtet und der Saft in eine Flasche geleitet. Das Fließen des Saftes ist nach WISLICENUS stark von der Witterung, besonders der Temperatur, abhängig. Der Gehalt an Trockensubstanzen im Frühjahrssaft betrug 0,5—1 0/0. Zur Anstellung der Versuche wurde er stets auf 0,4 0/0 verdünnt, da die Adsorption erfahrungsgemäß bei etwa 0,1 bis 0,4proz. Kolloidlösungen am besten verläuft. ‚Chemisch ist der Frühjahrssaft der Birke, der am besten untersucht ist, als eine schwach sauer reagierende farblose bis blaßgelbe Lösung von Dextrose mit geringen Mengen koagulierbaren Gummiarten und Eiweißstoffen und wenig organischen Säuren und anorganischen Ca-Salzen (Malat) und Kalisalzen beschrieben worden.‘

Zur Gewinnung des Cambialsaftes wurden Stämme in 15—20 cm lange Stücke zersägt und entrindet. Die Innenschichte der Rinde und die äußerste Cambialmasse der Holzoberfläche wurde dann mit einem Glasscherben vorsichtig abgeschabt. Das Abgeschabte wurde sofort in 1—2 l destilliertes Wasser gebracht und unter Zusatz von einigen Tropfen Thymollösung mehrere Stunden stehengelassen. Dann wurde das Wasser abgossen, der Rückstand abgepreßt und der Saft blank filtriert. Hierin erblickt WISLICENUS die Gewinnung eines Cambialsaftes. Der Cambialsaft verfärbt sich an der Luft und scheidet nach längerem Stehen eine voluminöse Masse aus. Frisch ausgepreßt reagiert er nur

<sup>1)</sup> Kolloid-Z. 6, 17, 87 (1910); 27, 209 (1921).

schwach sauer gegen Lackmus, zeigt keine Jodreaktion, keine Anilinreaktion und keine Phloroglucinreaktion. FEHLINGS Lösung wird in der Hitze stark reduziert. Der Cambialsaft soll nun das chemische Material der Holzbildung liefern. Er enthält nach WISLICENUS außer Kristalloiden kolloide Polysaccharide, kolloide Kalksalze von Pektinsäuren und andere hochmolekulare Pflanzensäuren, einfachere aromatische Verbindungen sowie endlich gewisse „Gerbstoffe“. „Im ganzen tritt eine große Anzahl und Variabilität der Ligninbestandteile und ihres Mengenverhältnisses hervor, gegenüber der einheitlichen, mit ganz bestimmter Elementarzusammensetzung gekennzeichneten Cellulose. Diese Variabilität des Lignins bestimmt die Verschiedenheit der Holzarten. Wäre diese stoffliche Variabilität nicht, so würde es nur eine Holzpflanzenart geben.“

Die Methode, welche WISLICENUS bei seinen Untersuchungen verwendete, nennt er adsorptiometrische Kolloid- und Krystalloidbestimmung. Zu ihrer Ausführung wird eine Lösung von Kolloiden und Krystalloiden bekannten Gehaltes (0,1—0,4%) mit den verschiedensten Adsorbentien, meistens mit Fasertonerde, zusammengebracht. In früheren Untersuchungen verwendete WISLICENUS auch ein Schüttelverfahren, jetzt besonders einen automatisch arbeitenden Apparat. Das Adsorbens ist im Überschuß vorhanden. „Die Bestimmung des Kolloidgehaltes nach der Adsorption und des Gesamtgehaltes vor der Adsorption kann meist nur als Trockensubstanzbestimmung, gelegentlich auch kolorimetrisch oder titrimetrisch geschehen.“ In einer früheren Arbeit ergab ein Vergleich der adsorbierenden Wirkung von Cellulose und Fasertonerde, daß letztere ungefähr doppelt so stark wirkt. In der neuesten Arbeit sagt WISLICENUS, daß er die Adsorption der Cambialkolloidsole bei der Cellulosefaser „auch recht deutlich, wenn auch 5—10fach geringer als bei der Tonerdefaser“, gefunden habe.

WISLICENUS hat Cambialsaft und Frühjahrssaft „nur auf das Verhältnis von (adsorbierbaren) Kolloiden und (nicht adsorbierbaren) Nichtkolloiden, schließlich auf die Zuckerart, untersucht. Danach enthält der Frühjahrssaft nur wenige an Fasertonerde adsorbierbare Kolloide, dagegen erreicht die Kolloidmenge im Cambialsaft vom Mai an zur Zeit lebhafter vegetativer Tätigkeit des Baumes ein Maximum. „Es ist nicht leicht, viel Zahlenmaterial zu sammeln.“ So findet WISLICENUS nach einer, wie er sagt, kurzen aber entscheidenden Versuchsreihe aus dem Jahre 1908, im Jahre 1921 in einem „abnormen Sommer“ den Witterungsverhältnissen entsprechend im August ein zweites Maximum der Cambialkolloidkurve.

Es wurden die Frühjahrssäfte von 10 Birken gegen Ende April und Anfang Mai durch Anbohren gewonnen. Die genauen Begleitumstände, wie Tiefe des Bohrloches, erhaltene Saftmengen und Witterung sind in



der Arbeit mitgeteilt. Es ergab sich, daß durch Fasertonerde bei den Birken 3,5—8,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> vom Trockengehalt des Saftes adsorbierbar war, 4,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> bei einem Zuckerahorn, 21,08<sup>0</sup>/<sub>0</sub> bei einem Hornbaum. Die Untersuchung des Cambialsaftes ergab, daß von etwa Anfang Juni bis Ende Juli, wo die Holzbildung nach forstmännischer Erfahrung rasch aufhört, der Gehalt an adsorbierbaren Stoffen im Cambialsaft abnimmt. Während z. B. im Cambialsaft einer Birke Anfang Mai noch 37,07<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Trockengehaltes adsorbierbar waren, waren es Ende Juli nur noch 19,55<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Ähnlich verhielten sich andere Bäume, während der Hornbaum eine Ausnahme machte.

Es ist klar, daß ein von den Wurzeln aufsteigender Saftstrom wenig Kolloide führen muß im Vergleich zu einem von den Blättern herabsteigenden Saft, der die Produkte der assimilierenden Gewebe enthält. Die moderne Pflanzenphysiologie kennt übrigens einen Cambialsaft als zirkulierenden Saftstrom nicht<sup>1)</sup>. Es ist ferner klar, daß eine solche Lösung kolloider Substanzen durch die verschiedensten Stoffe mit großer Oberfläche nicht ohne Verminderung ihrer Konzentration hindurchpassieren wird, besonders wenn sich das Adsorbens im Überschuß befindet und die kolloide Lösung recht verdünnt ist. Von diesen Verhältnissen macht ja der organische Chemiker Gebrauch, wenn er eine Lösung mit Tierkohle behandelt, und zweifellos würde die Tierkohle ihre adsorbierende Kraft auch gegenüber dem sogenannten Cambialsafte bewahren. Man denke da nur an die ganz moderne Anwendung aktiver Kohle in der Zuckerindustrie! Es fragt sich nun zunächst, ob denn die natürliche pflanzliche Membran, die Cellulose, gleichfalls imstande sei, eine solche adsorbierende Kraft gegenüber den Kolloiden des Saftes zu betätigen. Ferner fragt es sich, ob diese adsorbierten Kolloide irgend etwas mit dem Lignin zu tun haben. Zwei Ermittlungen bilden nun aber recht eigentlich das Fundament der Theorie von WISLICENUS, nämlich erstens das Verhältnis von Kolloiden zu Krystalloiden sowohl im Frühjahrssaft als auch im Cambialsaft und zweitens die Menge der aus den beiden Säften von Tonerde adsorbierten Kolloide. Was die erste Ermittlung betrifft, so kann man aus ihr doch eigentlich nur kolloidchemische Dinge allgemeiner Art entnehmen. Was die zweite Feststellung betrifft, so muß da zunächst das Experiment Klarheit darüber verschaffen, ob man und inwieweit man Erfahrungen an der Fasertonerde auf die Verhältnisse bei der Cellulose übertragen kann. Die eigenen Versuche von WISLICENUS, nach welchen selbst unter den Bedingungen der Adsorptionsanalyse Cellulose eine weit geringere Adsorptionskraft wie Tonerde äußert, zeigen, daß man die Verhältnisse bei der Adsorption der Tonerde nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse bei

---

<sup>1)</sup> Vgl. BENNECKE-JOST, Pflanzenphysiologie, Jena 1923.

der Cellulose übertragen darf. Noch deutlicher geht dies aus neueren Untersuchungen hervor, welche von P. RONA und L. MICHAELIS<sup>1)</sup>, sowie von J. M. KOLTHOFF<sup>2)</sup> über die Adsorptionseigenschaften der Cellulose angestellt worden sind. Nach diesen Untersuchungen erscheint es wohl sicher, daß insbesondere die aschefreie Cellulose keine Adsorptionserscheinungen zeigt, und daß nur der Aschengehalt der Cellulose adsorptionsähnliche Erscheinungen verhältnismäßig bescheidenen Umfangs bedingen kann.

Die Theorie von WISLICENUS ist, indem sie die Erfahrungen an der Fasertonerde ohne weiteres auf die Cellulose überträgt, auf dem unsicheren Boden der Analogieschlüsse aufgebaut. Die betreffenden Erfahrungen lassen sich aber höchstwahrscheinlich gar nicht auf die Cellulose übertragen. Allein selbst gesetzt den Fall, daß die Cellulose qualitativ und quantitativ dieselbe adsorbierende Kraft besäße wie die Fasertonerde, so wäre damit für die Theorie von WISLICENUS nicht viel gewonnen. In diesem Falle müßte ja offenbar das durch die Adsorption erhaltene Bild dadurch ergänzt werden, daß auf die Adsorption eine Elution folgt. Wenn die Theorie richtig ist, so müssen sich die eluierten Stoffe als identisch mit dem Lignin oder zumindest überhaupt den Inkrusten des natürlichen Holzes erweisen. Diese Elution könnte ja mit den chemischen Mitteln des Pflanzenaufschlusses erfolgen. Unter allen Umständen müßte sie aber ein Produkt liefern, welches sich durch seine analytischen Daten, seinen Methoxylgehalt und seine sonstigen chemischen Eigentümlichkeiten als Lignin erweise. In dieser Beziehung liegt jedoch unter den Versuchen von WISLICENUS nicht das geringste Beweisstück vor. Diese Lücke im Tatsachenmaterial von WISLICENUS auszufüllen, muß dem Genannten überlassen bleiben.

Wenn man es recht überlegt, hätte nach der Theorie von WISLICENUS der Lebensprozeß als solcher eigentlich überhaupt nichts mit der Holzbildung zu tun. Man müßte, wenn man Cambialsaft über Cellulose träufeln läßt, die sogenannte „Adsorptionssynthese“ des Holzes willkürlich verwirklichen können. Indes werden die zur Kritik der Theorie von WISLICENUS vorgebrachten Bemerkungen wohl genügen. Will man über die Gründe der Ligninbildung Aufschluß erhalten, muß man wohl die Vorstellungen von WISLICENUS völlig verlassen. Man kommt dann unter Berücksichtigung der Resultate der systematischen Botanik sowie der Pflanzenphysiologie zu der Ansicht, daß der Verholungsprozeß unmittelbar mit dem Lebensprozeß der gesamten Pflanze sowie auch der einzelnen von dem Vorgange befallenen Zellen zusammenhängt.

---

<sup>1)</sup> Bio. J. 103, 19 (1920).

<sup>2)</sup> Pharm. Weekblad, 57, 1510, 1571 (1920); 58, 46, 94, 152, 233 (1922).

Die einzelne Pflanze zeigt in der Vorgeschichte der Verholzung eine Periode starken Wachstums, welches den Gewebsverband des Gewächses um zahlreiche mit Membranen aus Cellulose versehene Zellen vermehrt. Dieses Jugendalter des verholzenden Gewebes, aber auch der ligninbildenden Pflanze, wird in der Zeit des stärksten Wachstums vom Verholzungsprozeß begleitet, bestimmte Membranen werden umgewandelt und teilweise aufgelöst, Gefäße werden ausgebildet, und das Werk der Verholzung geht bei abnehmender Lebenskraft, bei erlöschender Lebenstätigkeit der verholzenden Zellen, aber bei kräftigem Gedeihen des gesamten Gewächses zu Ende. Im Zusammenhang mit der Ligninbildung erheischen demnach besonders zwei Prozesse Aufmerksamkeit. Der eine ist die Ausbildung der ursprünglichen Zellwand, der andere ist das Aufhören der Lebenstätigkeit.

Die zum Aufbau der Zellwand herangezogenen Stoffe können, physikalisch betrachtet, entweder krystallinisch oder kolloid sein. Diese beiden Begriffe bedeuten nun, wie man seit neuester Zeit weiß, nicht immer einen absoluten Gegensatz. Dies lehren insbesondere die Untersuchungen über sogenannte organisierte Stoffe, wie Fasern, Eiweißbündel u. ä., welche man zu den Kolloiden zählt. Die kleinste Einheit der krystallinen Stoffe ist das Molekül, in welchem die einzelnen Atome gesetzmäßig angeordnet sind; die letzte Einheit organisierter Stoffe, wie es die Cellulose darstellt, bildet das sogenannte Primärteilchen oder Proton. Ein einzelnes Primärteilchen oder Proton läßt sich ebenso wenig isolieren wie ein einzelnes Molekül. Sowie die Moleküle krystallisierender Substanzen beim Austreten aus ihren Lösungen Krystalle bilden, so bilden die Primärteilchen der kolloiden organisierten Verbindungen beim Übergang in den festen Zustand Micellen; neuere Arbeiten knüpfen hier an die älteren Ideen NÄGELIS an. Fragt man dann im üblichen organisch-chemischen Sinne nach dem Molekül der micellbildenden Substanz, so kann man es in bestimmten Atomverbänden wiederfinden, welche sich im Micell periodisch wiederholen. Das so umschriebene Molekül kann in bestimmten Dispersionszuständen mit dem Primärteilchen identisch sein; es kann sich aber auch im Primärteilchen periodisch wiederholen. Diese periodischen Bauelemente des Micells nennt man Elementarteilchen. Ihre Erkennung und Bestimmung ist seit einiger Zeit durch die Methode der Röntgenspektroskopie möglich geworden.

Die Fähigkeit bestimmter Stoffe, die organisierte Struktur der Micellverbände anzunehmen, hat natürlich biologisch die größte Bedeutung. Man hat lange geglaubt, daß diese Fähigkeit an den Besitz von Riesemolekülen geknüpft sei; diese Vorstellung ist aufzugeben. Vielmehr handelt es sich hier um eine ausgesprochen konstitutive Eigentümlichkeit, die sich im Falle der Kohlenhydrate bei Wasserabspaltung auch

aus sehr einfachen Zuckern einstellt. Der Cellulose schreibt man die Konstitution eines polymeren Glucoseanhydrides zu, wobei nach den neuesten röntgenspektroskopischen Untersuchungen nicht mehr als 3 oder 4 solcher Anhydride das Elementarteilchen bilden. Ja, nach einer Theorie von K. HESS<sup>1)</sup> wäre Cellulose überhaupt nur das Polymere des einfachen Glucoseanhydrides.

Von größter Wichtigkeit für unsere biologischen Erkenntnisse ist nun der Nachweis, daß die Elementarteilchen der Cellulose eine streng geordnete Lage im Micell besitzen. Mit anderen Worten, man kann das Micell als kristallinisch betrachten. AMBRONN<sup>2)</sup> zeigte, daß die sogenannte „Eigendoppelbrechung“ der Cellulose für ihre kristallinische Natur beweisend sei, daß die Cellulosemicellen stäbchenförmige Gestalt besitzen, und alle mit ihren Längsachsen nach der Längsachse der natürlichen Fasern orientiert sind. Durch Ausmessung der Interferenzen bei den Röntgenaufnahmen ließ sich dann die Gesetzmäßigkeit des Baues der Krystalliten weiter mathematisch beschreiben, und es ergab sich endlich, daß sogar manche chemischen Bewirkungen, wie Nitrierung und Denitrierung, den krystallinen Bau unzerstört lassen.

Andere organische Kolloide zeigen jedoch keine Neigung, organisierte Struktur anzunehmen, und lassen keinen krystallisierten Bau erkennen. Diese sind amorph, d. h. ihre Primärteilchen sind völlig ungeordnet. Abgesehen von konstitutiven Eigentümlichkeiten sind hier Verhältnisse wirksam, welche F. HABER<sup>3)</sup> in einer ausgezeichneten Untersuchung behandelt hat. Beim Aufbau der Molekülaggregate konkurrieren miteinander Häufungsgeschwindigkeit und Ordnungsgeschwindigkeit. Krystalline Ausbildung erfolgt um so leichter, je kleiner die erstere, je größer die letztere ist. So können vor allem langsam wachsende Gebilde des Lebensprozesses, wie die Zellwand eines ist, sich aus Krystalliten aufbauen. Für das natürliche Wachstum der Zellwand hat sich ergeben, daß sie nach der ersten Anlage meist sowohl in der Fläche wie in der Dicke wächst. Man hat beim Wachstum einen Gegensatz zwischen Apposition und Intussusception zu finden gesucht, Anlage- rung oder Einlagerung neuer Massenteilchen ausschließlich gelten lassen wollen. Heute ist man der Meinung, daß zweifellos beide Prozesse in der Natur vorkommen. Bei der gleichfalls krystallinen Stärke hat man übrigens das Wachstum durch Anlagerung neuer Stoffteilchen nachweisen können.

Die ursprüngliche krystalline Zellwand ist anisotrop. Dieser Umstand dürfte eng mit den Verhältnissen des Lebens im Wasser zusammenhängen, wobei durch das biologisch nützliche Einstellen in die Strömungsrichtung auch Vorteile mechanischer Haltbarkeit sich

<sup>1)</sup> A. 435, 1 (1923).    <sup>2)</sup> Kolloid-Z. 18, 90, 273 (1916); 20, 173 (1917).

<sup>3)</sup> B. 55, 1717 (1922).

ergeben. Diese ursprüngliche speziell angepaßte Zellwand ist nun ein Bauelement, welches im Laufe der Entwicklung unter völlig veränderten Verhältnissen allmählich umgewandelt wird.

Beim Emporstreben der Pflanze aus dem temporären Wasser bereitet sich alsbald eine funktionelle Teilung der Lebenstätigkeiten vor, indem Adsorption und Assimilation an polaren Stellen besonders begünstigt sind. Bei völlig ausgebildeter Differenzierung, etwa in irgendeinem Laubbaume, ist das assimilierende Gewebe ins Luft- und Lichtmeer erhoben, das adsorbierende im Boden versenkt, das mechanische stützend und leitend zwischen beiden ausgebildet. In diesem Stadium interessieren dann besonders die Verhältnisse im Wasserhaushalt des ganzen Gewächses sowie ferner die Verhältnisse in den eben ausgebildeten, jüngsten wasserleitenden Gefäßen.

Die Pflanze geht mit dem Wasser verschwenderisch um und sendet davon durch ihre Transpiration große Mengen in die Atmosphäre. Das stetige Nachsteigen von Wasser aus der Wurzel wird so zur Lebensnotwendigkeit. Die Untersuchungen der Pflanzenphysiologie haben hier zwei anscheinend schwer vereinbarliche Tatsachen aufgedeckt. Einerseits ist die Wasserleitung von einer lebenden Zelle zur anderen als ziemlich schwierig erkannt worden, andererseits aber steht die Wasseraufnahme im engen Zusammenhang mit der Lebenstätigkeit; insbesondere hat sich gezeigt, daß bei Unterdrückung der Sauerstoffzufuhr die Wasseraufnahme der Wurzel alsbald herabgesetzt wird. Die Lösung dieses Gegensatzes ist in der Tat nur dadurch möglich, daß in der lebenden Pflanze Gewebe durch Abtötung ihres Zellinhaltes zu Gefäßen für mechanische Zwecke umgestaltet werden. Wichtig ist auch die Tatsache, daß die Wasserleitung in den jungen Gefäßen die vollkommenste ist; die ältesten Gefäße sind im allgemeinen überhaupt verödet. In der Pflanze besteht ein Wurzeldruck, der Wasser von der Wurzel in die Blätter pressen könnte. Die Gewinnung des Frühjahrs- oder Blutungssaftes beruht auf dem Bestehen dieses Wurzeldruckes. Allein es ist nachgewiesen worden, daß dieser Druck nicht groß genug ist, um die bei der Wasserversorgung hoher Bäume notwendige Arbeitsleistung zu vollbringen; man hat daher auch an eine Saugwirkung von der Krone her gedacht. Im Anschluß an den Befund, daß die jungen Gefäße am besten funktionieren, wurde weiter gefunden, daß diese jungen Gefäße auch vollkommen mit Wasser gefüllt sind. Wo in den Gefäßen Luftblasen oder gar größere Luftschichten gefunden wurden, erwies sich die Wasserleitung als beeinträchtigt; auch wurden die betreffenden Luftschichten als luftverdünnt erkannt. Im Inneren des Baumes herrscht bei lebhafter Transpiration gewöhnlich ein Druck, der geringer ist als Atmosphärendruck. Die Kohäsionstheorie erklärt das Wassersteigen in der Pflanze dadurch, daß das Wasser von der Krone

bis zur Wurzel sich in Kohäsionsspannung befindet. Die durch die Kohäsion des Wassers gegebene Kraft kann auf 350 Atmosphären veranschlagt werden, und sie scheint zur Erklärung des Wassersteigens ausreichend zu sein<sup>1)</sup>).

Diese Verhältnisse im ausgebildeten mechanischen System müssen sich bereits in den Anfängen seiner Ausbildung andeuten; und ihre Betrachtung bietet den Schlüssel zum Verständnis der Lebensvorgänge bei der Verholzung. Die Oberfläche der in die Höhe wachsenden Pflanze steht, wie experimentell festgestellt wurde, unter Zugspannung. Dieser muß im Innern der zu Gefäßen werdenden Gewebe eine Druckspannung entsprechen, welche das Wachstum beeinträchtigt. Der Stillstand wird dann unter der Wirkung von Kohäsionsspannung und Luftmangel zum Rückgang, Plasmolyse ergreift den Inhalt der verholzenden Zelle, das Absterben des Protoplasmas beginnt.

Betrachtet man nun die grundlegenden Lebensprozesse, so ergibt sich, daß es die Dissimilation oder Atmung ist, welche auch bei absterbender Lebenstätigkeit und selbst auch bei Sauerstoffmangel nicht aufhört<sup>2)</sup>. Ja, es ist sogar eine postmortale<sup>3)</sup> und anaerobe Atmung nachgewiesen worden. Atmungsenzyme überleben den Zellentod und vermögen auch bei und selbst nach dem Absterben des Protoplasmas ihre Arbeit zu leisten. In der postmortalen Pflanzenatmung tritt dann sogar die aerobe Atmung zurück<sup>4)</sup>, die anaerobe aber überlebt, wenn man so sagen darf, den Tod der Zellen. Die Atmungsenzyme vermögen also neben freiem Sauerstoff auch gebundenen anzugreifen; und die Dissimilation ist jener Vorgang, dessen Wirksamkeit von allen anderen Lebensprozessen am längsten sich äußert. Für die Anwesenheit solcher Enzyme im Saftstrom ist charakteristisch, daß die an die Luft gebrachten Pflanzensäfte sich rasch und in einer Weise verändern, die nur unter Zuhilfenahme sauerstoffübertragender Fermente erklärt werden kann; für sie sprechen auch zahlreiche andere Erfahrungen.

Nach diesen Ausführungen ist es hier möglich, die zu Ende des vorigen Abschnittes angedeutete Theorie der Ligninbildung weiter zu entwickeln. Die Ligninbildung geht vom Lebensprozeß aus, indem die der Verholzung anheimfallenden Gewebe unter Druckspannung geraten, wodurch der Wachstumsstillstand der betreffenden Zellen bewirkt wird. Kohäsionsspannung und Mangel an Sauerstoff machen dann alsbald den Stillstand zum Rückgang. Bei absterbender protoplasmatischer Tätigkeit setzen doch die Dissimilationsvorgänge nicht

<sup>1)</sup> Über alle diese Verhältnisse vgl. W. BENECKE und L. JOST, Pflanzenphysiologie, Jena 1923.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu W. PALADIN, B. Bot. 23, 240 (1905); H. 47, 407 (1906).

<sup>3)</sup> Vgl. J. BODNAR und P. HOFFNER, Bio. Z. 165, 145 (1925).

<sup>4)</sup> W. ZALEWSKI und A. REINHARDT, Bio. Z. 27, 450 (1910).

aus und die Enzyme der Dissimilation veratmen schließlich, in ihrer Wirksamkeit durch Wasserreichtum sehr begünstigt, den verbleibenden Zellinhalt. Hierbei entziehen sie den Wandbestandteilen Sauerstoff. Über Art und Mechanismus des Sauerstoffentzuges wird im 11. Kapitel eine Vermutung geäußert. Unter teilweiser Umwandlung der ursprünglichen Wandbestandteile wird so die verholzte Membran gebildet, welche ärmer an Sauerstoff und dadurch relativ reicher an Kohlenstoff ist als die ursprüngliche Cellulosewand. Die neue Wand ist vor der alten chemisch durch ihren Besitz an Lignin ausgezeichnet, und dieser Baustoff ist es in erster Linie, welcher die Gefäßwände für ihre speziellen mechanischen Funktionen besonders geeignet erscheinen läßt.

## X. Die Umwandlungen und das Vergehen des Lignins in der Natur.

### 1. Die Umwandlungen des Lignins in der lebenden Pflanze.

Die Annahme ist naheliegend, daß die lebende Pflanze imstande ist, das einmal gebildete Lignin weiter umzuwandeln, sei es, daß das Lignin für Zwecke der Ernährung aufgelöst werden kann, sei es, daß es für irgendwelche Substanzen des Pflanzenkörpers ein Ausgangsmaterial bildet. Zur Beurteilung dieser Dinge stehen indes gegenwärtig gesicherte Tatsachen kaum zur Verfügung. Es müssen daher einige Andeutungen über die in chemischer Hinsicht gegebenen Möglichkeiten genügen. Die Umwandlungen des Lignins können, als chemische Prozesse betrachtet, entweder einen Abbau oder einen Umbau oder einen Aufbau bedeuten. Als Abbau kann hier jeder Vorgang gelten, bei welchem das Molekül des Lignins wesentlich verkleinert wird, als Umbau jeder Vorgang, durch welchen das Lignin in andere Substanzen von annähernd gleichem Molekulargewicht verwandelt wird, als Aufbau jeder Vorgang, bei welchem die Molekulargröße merklich wächst.

Diese Betrachtungsweise kann natürlich auch gewissermaßen umgekehrt werden. Man kann irgendwelche einfachen Substanzen anstatt als Abbauprodukte auch als Vorstufen oder Aufbauelemente des Lignins betrachten; man kann bei Substanzen komplizierterer Art annehmen, daß sie sich in Lignin verwandeln können oder aus denselben einfachen Verbindungen entstanden seien wie Lignin; und man kann für die Betrachtung irgendeines möglichen Aufbaues diese Annahmen in verschiedener Weise kombinieren.

Bei gewissen natürlichen Zersetzungsprozessen des Holzes hat man Vanillin aufgefunden. Der Aldehyd wurde z. B. im Zellhautgewebe der Linde gefunden, und LIPPMANN<sup>1)</sup> konnte ihn schließlich in Substanzen

<sup>1)</sup> B. 37, 4521 (1904).

nachweisen, die er durch Abkratzen einer rohen Bretterwand gesammelt hatte. Im Cambialsaft der Koniferen wurde von HARTIG und KÜBEL<sup>1)</sup> das Coniferin, ein Glucosid des Coniferylalkohols, entdeckt.

Über Prozesse, welche als Umbau des genuinen Lignins im oben bezeichneten Sinne anzusehen wären, haben E. BECKMANN und O. LIESCHE<sup>2)</sup> einen ansprechenden Gedanken geäußert. Sie drückten die Vermutung aus, „daß zwischen Lignin, Flechtenstoffen, Gerbstoffen, Holz- und Blütenfarben eine bestimmte chemische Verwandtschaft besteht, und die Pflanze imstande ist, aus einer Grundsubstanz des Cambialsaftes die funktionell verschiedensten Stoffe zu liefern. Tatsächlich ist es auffällig, wie häufig in allen diesen Gebieten der Pyron- bzw. Flavonkern, sowie der Chinontypus als bewiesen oder vermutet wiederkehren und wie häufig Protokatechusäure und ähnliche Verbindungen als Abbauprodukte erscheinen. Neben der Chemie der Kohlenhydrate scheint sich hier ein anderes großes Gebiet der Pflanzenchemie zusammenzuschließen, für welches die Forschung über kurz oder lang die bisher fehlenden, verbindenden, einheitlichen Gesichtspunkte finden wird“.

A. CLEVE VON EULER<sup>3)</sup> bringt verschiedene Harze und Gerbsäuren der Fichtennadeln in Beziehungen zum Lignin. Diese Substanzen denkt sie sich zum Teil aus denselben einfachen Stoffen entstanden wie das Lignin. Durch Ausziehen von Fichtennadeln mit wasserhaltigem, rohem Holzgeist wurde ein Extrakt gewonnen, der sich in ein ätherlösliches Rohfett, in ein alkohollösliches Rohharz und in eine wasserlösliche Melasse zerlegen ließ. Substanzen des Holzvettes scheinen ihr mit partiell kondensierten und hydrierten Coniferylaldehyden verwandt zu sein. Vom Rohharz wird bemerkt, daß die Analysenwerte mit einem Hydrat eines teilweise hydrierten Lignins übereinstimmen. Das Rohharz verändert sich leicht; es zeigt in seiner Gesamtheit Gerbstoffcharakter. Manche Fraktionen der „Gerbsäuren“ liefern zitronengelbe Bleisalze. Dies deutet nach der Autorin auf Verwandte der Kaffeesäure.

W. KÜSTER und E. SCHNITZLER<sup>4)</sup> weisen auf den möglichen Zusammenhang zwischen Lignin und gewissen Harzsäuren (Hopfensäuren), die als Phenanthrenderivate anzusehen sind, hin.

Auf Andeutungen von Prozessen, welche das große Molekül des genuinen Lignins in Substanzen mit noch größeren Molekulargewichten verwandeln, stößt man in der lebenden Pflanze nur selten. Vielleicht sind hier die sogenannten Phytomelane zu nennen. Diese seltsamen Substanzen finden sich im Perikarp oder im Hüll- und Spreublatt vieler Kompositen; sie sind insbesondere von T. E. HANAUSEK<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Z. f. Chem. **2**, 339 (1866).    <sup>2)</sup> Bio. **121**, 293 (1921).

<sup>3)</sup> Cell. **2**, 128 (1921).    <sup>4)</sup> H. **149**, 150 (1925).

<sup>5)</sup> Denkschr. d. Kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien, **87**, 94 (1911).



untersucht worden. Die Phytomelane finden sich in der Zellmembran nur an bestimmten Gewebestellen; ihrer Entstehung nach sind sie auf die Mittellamelle zurückzuführen. Diese Stoffe besitzen eine außerordentliche chemische Widerstandsfähigkeit; von heißer Kalilauge und selbst von Chrom-Schwefelsäure werden sie wenig angegriffen, von Jodwasserstoffsäure in der Bombe zu grünlichgelben bis dunkelblauen Reduktionsprodukten umgewandelt<sup>1)</sup>. Ihr Kohlenstoffgehalt beträgt 69—76<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, Wasserstoffwerte und Sauerstoffwerte verhalten sich sehr annähernd wie 2:1.

Ob gewisse gleichfalls tiefdunkel aussehende Substanzen in Flechten und anderen tiefstehenden pflanzlichen Organismen mit den Phytomelanen verwandt sind, muß fraglich erscheinen. Eher schon könnte man sich mit der Vorstellung befreunden, daß zwischen Phytomelanen und dem Pigment des Ebenholzes Beziehungen bestehen. Vielleicht wäre aber doch vor allem der Umstand hervorzuheben, daß die Phytomelane gerade in der Familie der Kompositen, in welchen das Pflanzenreich die höchste Organisationsstufe der „geraden Linie“ erreicht hat, auftreten. In den Phytomelanen liegen jedenfalls Stoffe vor, welche die biologische Resistenz des Lignins mit großer chemischer Resistenz verbinden.

Die Phytomelanbildung ist vielleicht der einzige Prozeß in der lebenden Pflanze, in welchem man das Wirken aufbauender Kräfte, die am Lignin angreifen, erkennen könnte. Häufig sind derartige Prozesse jedoch in abgestorbenen Pflanzen nachzuweisen; sie drücken hier dem Prozeß der Humusbildung, der später erörtert wird, ihr Gepräge auf.

## 2. Das Schicksal des Lignins in der erkrankten und in der toten Pflanze.

Die lebenskräftig gedeihende Pflanze läßt in ihrem Organismus die mannigfachsten Substanzen entstehen und vergehen, Substanzen, deren Eigenart, Zahl und Wechsel das Studium der Lebensprozesse so anziehend und schwierig gestaltet. Dieses stoffliche Wechselspiel kommt auch in der erkrankten und mechanisch verletzten Pflanze nicht zum Stillstand, verläuft jedoch in diesem Falle vielfach anders als in dem gesunden Gewächse. Und auch beim Aufhören des Lebensprozesses, in der abgestorbenen Pflanze, gehen stoffliche Veränderungen noch weiter vor sich.

Daß abgestorbene und verwesende Pflanzen den verschiedensten Umwandlungen verfallen, lehrt der Augenschein. Der Pflanzenleib färbt sich dunkel, der Zusammenhang seiner Teile löst sich auf, die abgestorbene Pflanze fällt einer Schar heterotropher Lebewesen zum Opfer,

<sup>1)</sup> F. W. DAFERT und R. I. MIKLAUZ, Denkschr. d. Kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien, 87, 143 (1911).

und von dem vorher lebenden Organismus bleibt nichts übrig als Mulm und Moder. Ehe jedoch dieses Stadium erreicht ist, werden Zwischenstufen durchlaufen, deren Studium Aufschlüsse darüber gewährt, welches Schicksal die einzelnen chemisch definierbaren Komponenten des Pflanzenleibes bei pathologischen und zerstörenden Vorgängen erleiden. In dieser Hinsicht verdient zunächst das Verhalten der Cellulose besondere Beachtung.

Das Verhalten der Cellulose gegenüber Mikroben ist bei zahlreichen Vorgängen in der Natur von Bedeutung; über den Gegenstand existiert eine umfangreiche Literatur. Als Kohlenhydrat bildet die Cellulose offenbar einen verlockenden Nährstoff für alle heterotrophen Organismen und deren Energiebedarf. Auch findet sich die Cellulose in der Natur in ungeheuren Mengen, wie sie von keinem anderen Pflanzenstoff erreicht werden. Demnach ist vorauszusehen, daß die Cellulose in der Natur zahlreichen Angriffen ausgesetzt ist. Freilich ist insbesondere die verholzte Membran ein recht resistentes Gebilde.

Manchmal werden auch lebende Gewächse von Cellulose zerstörenden Kleinlebewesen befallen. Bei der Ernährung der Pflanzenfresser spielt die Cellulose quantitativ offenbar eine wichtige Rolle. Nach dem Absterben der Pflanzen bietet die Cellulose einer ganzen Schar von Mikroorganismen Nahrung. Dies wurde auch bei zahlreichen bakteriologischen Untersuchungen im Laboratorium gefunden. Als mittätig an der Zerstörung der Cellulose wurden aerobe und anaerobe Bakterien, thermophile Bakterien, Aktinomyceten und Hymenomyceten nachgewiesen. Über den feineren Mechanismus der Abbauprozesse sind wir nur mangelhaft unterrichtet, gut aber über den allgemeinen Verlauf und das schließliche Ergebnis. Unter Bildung von Gasen und niederen Fettsäuren wird die Cellulose schließlich völlig aufgezehrt<sup>1)</sup>.

Der allgemeine Verlauf der Cellulosezersetzung gestattet, wie zuerst OMELJANSKY<sup>2)</sup> gezeigt hat, verschiedene Unterscheidungen. Die entweichenden Gase können aus einem Gemisch von Wasserstoff und Methan bestehen. Durch geeignete Anhäufungsmaßnahmen hat man es in der Hand, entweder die Wasserstoffgärungs- oder die Methangärungsbakterien vorherrschen zu lassen. Andere Bakterien vermögen bei Anwesenheit von Nitraten Cellulose zu zersetzen, wobei sie den Sauerstoff des Salpeters verbrauchen und Stickstoff und Kohlensäure entwickelt wird. Besonders schnell zehren die thermophilen Bakterien, welche bei 55 bis 65° am besten gedeihen, Cellulose auf. Neben den gasförmigen Produkten wurden einige Fettsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und

<sup>1)</sup> Vgl. auch C. SCHWALBE, Chemie d. Cellulose S. 156; E. HEUSER, Lehrbuch der Cellulosechemie S. 178, Berlin 1923; CZAFEK, I, S. 370.

<sup>2)</sup> Vgl. H. LAFAR, Handbuch der Technischen Mykologie, 3, 245 (1904—1906).

Buttersäure als Erzeugnisse der Zersetzung festgestellt. Die Buttersäure fehlt bei dem thermophilen Abbau.

Cellulosezer-setzer in Reinkultur zu züchten ist bisher nicht gelungen. Wiederholt wurde auch die Vermutung geäußert, daß es sich bei der Cellulosezerstörung um die vereinigte Tätigkeit verschiedener Mikroben handle.

Die chemischen Hilfsmittel der Cellulosezerstörung durch Mikroben hat man wohl vor allem in verschiedenen Enzymen zu suchen. Es sind Endoenzyme und Ektoenzyme vermutet worden. P. KARRER<sup>1)</sup> hat mit seinen Mitarbeitern nachgewiesen, daß die Schnecke Enzyme produziert, welche Cellulose abbauen. Schneckencellulase in konzentrierter Lösung griff selbst im Laboratoriumsversuche native Cellulose in einem sehr erheblichen Maße an.

In ihrem natürlichen Zellverbände zeigt die Cellulose bei einigen bakteriellen Zersetzungen allerdings auch ziemliche Widerstandskraft. Es ist hier an die technisch wichtige Rotte des Flachses zu erinnern; und auch manche Holzzerstörer greifen die Cellulose weniger an. Allein in den meisten Fällen verlaufen die natürlichen Zersetzungen doch anders, wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen.

Die Verhältnisse beim Faulen des Holzes sind von den amerikanischen Chemikern E. ROSE und M. W. LISSE<sup>2)</sup> untersucht worden. Über die Resultate ihrer Untersuchungen gibt die nachstehende Tabelle Aufschluß.

Tabelle 81.

	Cellulose	Methoxylzahl	Alkalilösliches
Frisches Holz . . . . .	59,0	3,9	10,6
Halbvermodertes Holz . . . . .	41,7	5,2	38,1
Ganz vermodertes Holz . . . . .	8,5	7,8	65,3

Man sieht aus dieser Tabelle, daß die Fäulnis vor allem die Cellulose zerstört, während das Lignin seiner Masse nach unverändert bleibt; nur so ist das starke Ansteigen der Methoxylzahl im Verlaufe der Vermoderung erklärlich. Das Steigen der Alkalilöslichkeit der Pflanzensubstanz zeigt allerdings auch, daß das Lignin während des Vorganges gleichfalls nicht unverändert bleiben kann, sondern allmählich immer stärker sauren Charakter annimmt. Auch das Studium der Veränderungen, welche die sogenannte braune Fäule der Esche in der Zusammensetzung des Holzes dieses Baumes hervorruft, hat ergeben, daß das angefaulte Holz reicher an Lignin ist als das gesunde<sup>3)</sup>. Dieselbe Feststellung an der Esche haben übrigens schon früher auch F. FISCHER und

<sup>1)</sup> P. KARRER, Polymere Kohlehydrate, S. 211, Leipzig 1925.

<sup>2)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 9, 284 (1917); C. 1920 III 354.

<sup>3)</sup> M. M. MEHTA, Bio. J. 19, 958 (1925).

H. SCHRADER<sup>1)</sup> gemacht. Auch J. GRÜSS<sup>2)</sup> hat die Veränderungen in faulendem Holze untersucht. Er isolierte aus faulendem Eichen- und Kiefernholz mit Hilfe der von ihm beschriebenen und bereits erwähnten Kupfersalze verschiedene Ligninsäuren. Nach seiner Ansicht spalten die holzbewohnenden Pilze Ligninsubstanz ab und verwandeln sie mit Hilfe von Oxydasen in Ligninsäuren.

In den erwähnten Untersuchungen sind die mit einem biologischen Prozesse, der braunen Fäule der Hölzer, verbundenen Veränderungen in ihrem Effekte in der freien Natur festgestellt worden. BRAY und ANDREWS<sup>3)</sup> haben nun den Verlauf der Fäule in einer exakten bakteriologischen Untersuchung im Laboratorium studiert. Sie ließen Hymenomyceten, Erreger der braunen Fäule, im Laboratorium auf Holzschliff einwirken. Der Cellulosegehalt des Substrates betrug ursprünglich 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, er war, nachdem die Bakterien 6 Monate lang gediehen waren, auf 26,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, nach 1 Jahr auf 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und nach 3 Jahren auf 6,05<sup>0</sup>/<sub>0</sub> heruntergegangen. Das Lignin war seiner Menge nach praktisch konstant geblieben. Vergleichende Gärungsversuche hat auch H. SCHRADER<sup>4)</sup> mitgeteilt. Reines Filtrierpapier, Zeitungspapier, frisches und altes Kiefernholz, Sphagnum cuspidatum und Velener Torf, endlich WILLSTÄTTER-Lignin wurde sowohl nach Zusatz sowie auch bei Abwesenheit von Nährlösungen mit Gartenerde geimpft. Hierbei ergab sich, daß auf Lignin sowie auf Velener Torf Mikroorganismen nicht gediehen, während die anderen Versuchsmaterialien die Entwicklung von Lebewesen gestatteten. Als ein künstliches Gemisch von Cellulose und Lignin — Filtrierpapier und WILLSTÄTTER-Lignin — mit einer anorganischen Nährlösung versetzt und mit einem wässrigen Auszug von Gartenerde geimpft im Brutschrank bei 37<sup>0</sup> stengelassen wurde, konnten erst nach 19 Tagen die ersten Pilzkolonien im Substrat festgestellt werden; diese hatten sich jedoch nur auf dem Filtrierpapier entwickelt.

Mit der Zersetzung verholzter Membranen durch Pilze hat sich auch C. WEHMER<sup>5)</sup> in mehreren Arbeiten beschäftigt. Diese Arbeiten sind auch im Hinblick auf die Ausführungen des nächsten Punktes dieses Kapitels wichtig. Auf Grund seiner ersten Untersuchungen ließ er die Frage, ob das Lignin oder die Kohlenhydrate des Holzes als Muttersubstanz des Humins zu gelten haben, offen. Neuerdings prüfte er in systematischer Weise, wie sich Cellulose und Lignin sowohl nach vorheriger chemischer Trennung als auch in ihrem natürlichen Verbundensein gegenüber dem Angriff von Mikroorganismen verhalten. Auf isoliertem Lignin vermochten Pilze nicht zu wachsen; bei Zugabe von Zucker oder

<sup>1)</sup> Zit. bei FISCHER und SCHRADER, l. c. S. 35, Anm.

<sup>2)</sup> B. Bot. 41, 51, 1923. <sup>3)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 16, 137; C. 1924, I, 1723.

<sup>4)</sup> Zit. bei FISCHER und SCHRADER, l. c. S. 28.

<sup>5)</sup> B. 48, 130 (1915); Br. 6, 101 (1925).

Malzlösung stellten sich zwar Mikroorganismen ein, das Lignin blieb aber auch jetzt noch unangegriffen. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, wenn zur Nährlösung Gelatine und Agar zugegeben wurde. Reine Cellulose wurde von Pilzen angegriffen; freilich erfolgte dieser Angriff langsam und schwierig. Bei Zugabe von Nährsubstanzen findet eine beschleunigte Zerstörung der Cellulose statt, ohne daß jedoch hierbei Humusstoffe auftreten würden. Mit diesen Erfahrungen an den isolierten Membranbestandteilen stimmten dann die Befunde, welche beim Studium ligninhaltiger Stoffe gewonnen wurden, völlig überein. Holzpapier wurde unter Bildung von Huminkörpern schnell angegriffen. Ebenso hielt Fichtenholz dem Angriff der Kleinlebewesen nicht stand; es wurde aufgezehrt und hinterließ hierbei Huminsubstanzen in einer Menge, die dem ursprünglich vorhanden gewesenen Lignin ungefähr entsprach. Die Erscheinungen bei dem durch die Einwirkung von Holzpilzen verursachten Holzverfall wurden auch mikroskopisch untersucht. Hierbei waren bemerkenswerte Veränderungen in der von den Kleinlebewesen zerfressenen Membran zu konstatieren. Aus der Membran war die Cellulose verschwunden, wobei die Faserwände unter beträchtlicher Verminderung ihrer Dicke gewissermaßen ausgelaut worden waren. Der Hohlraum der Faser erwies sich als vergrößert, die Wandstärke als verringert. Die sekundäre und tertiäre Verdickungsschicht war gebräunt, glanzlos geworden und auf die Hälfte der ursprünglichen Dicke zurückgegangen. Auch WEHMER konnte auf dem isolierten Lignin keine Mikroorganismen zur Entwicklung bringen. Seine Feststellungen über die Bildung der sogenannten Huminsubstanzen bei der biologischen Zerstörung ligninhaltiger Materialien zeigen indes, daß das genuine Lignin bei einem Angriff holzersetzender Pilze insofern mitbeteiligt ist, als es zwar nicht sehr in seiner Menge, sichtlich aber in seinem chemischen Charakter beeinflußt wird. WEHMER hält es für denkbar, daß bei der sogenannten Huminbildung aus Holz die holzsetzenden Pilze in die gegen alle übrigen Mikroorganismen resistente Holzsubstanz die erste Bresche legen, gleichgültig, ob sie dann allein oder ob andere Bakterien die Zerstörung des Materials fortsetzen.

Wenn demnach die Ligninsubstanz rein gewichtsmäßig betrachtet zunächst beim Angriff von Bakterien kaum abnimmt, so bleibt sie doch schon wegen ihrer leichten chemischen Angreifbarkeit in isoliertem Zustande keineswegs ganz unverändert. Diese Veränderungen äußern sich zunächst darin, daß das Material dunklere Farbe annimmt und sich leichter in Alkali löst; zur Bezeichnung dieser Dinge verwendet man das Wort Humincharakter. Genaueres über die Richtung dieser Veränderungen ist vielleicht aus einer Arbeit<sup>1)</sup> zu ersehen, bei welcher

---

<sup>1)</sup> H. PRINGSHEIM und W. FUCHS, B. 56, 2095 (1923).

Alkalilignin in Lösung der biologischen Zersetzung unterworfen wurde. Alkalilignin aus Kiefernholz wurde bei dieser Untersuchung durch Erwärmen mit Ammoniak in Lösung gebracht, das überschüssige Ammoniak verjagt und die neutrale Lösung des ligninsäuren Ammoniums nach Zusatz von Nährsalzen mit Walderde und weiter mit Abimpfungen von einem damit beimpften Gemisch infiziert. Bei einem Ansatz mit 2 g Substanz im Mittel wurde durch länger dauernde Gärung etwa 40% der Substanz zerstört, bei größerer Verdünnung sogar noch mehr. Das wiedergewonnene Material war zu einem weit höheren Betrage als das Ausgangsmaterial löslich in Alkohol, sein Kohlenstoffgehalt hatte bei unverändertem Wasserstoffgehalte beträchtlich zugenommen, dagegen hatte sein Methoxylgehalt besonders in der in Alkohol löslichen Fraktion merklich abgenommen. Ursprünglich vorhandenes Pentosan, 6% vom Ausgangsmaterial, war aufgezehrt worden. Nach Untersuchungen von STEPHANIE LICHTENSTEIN waren auf dem ligninsäuren Ammonium nur wenige Bakterienarten, darunter zwei aerobe, gediehen. Aus Resultaten mit Ligninsäure kann man natürlich nicht ohne weiteres auf das Verhalten des genuinen Lignins schließen. Auch sind die Bedingungen der geschilderten Versuche dem Wachstum der Bakterien wohl außerordentlich günstig gewesen, was ja auch beabsichtigt war. Immerhin geben die Versuche ein Bild über die Richtung, in welcher auch genuines Lignin durch Mikroorganismen verändert werden kann.

Gegen die meisten chemischen Einwirkungen ist die Ligninkomponente der Zellmembran weit empfindlicher als die Cellulose. Aus den vorstehenden Darlegungen geht jedoch hervor, daß für die Widerstandskraft gegen biologische Einflüsse allem Anscheine nach eher das Umgekehrte gilt. Hierbei wird die Cellulose besonders leicht von Pilzen verzehrt, während die Ligninsubstanz trotz mancher Veränderungen durch biologische Prozesse gleichwohl keinen günstigen Nährboden bildet, und unter den natürlichen Verhältnissen wenig angegriffen wird.

Die Verhältnisse bei der Heugärung hat TH. v. FELLEBERG<sup>1)</sup> untersucht. Er fand, daß der Methylalkohol aus Pektin verschwindet, während der Ligninmethylalkohol zunimmt. Interessante Ergebnisse zeitigte eine Untersuchung fossilen Holzes. S. KOMATSU und H. UEDA<sup>2)</sup> untersuchten das fossile Holz einer Sequoia-Art. Durch scharfes Trocknen, welches bis zu 5 Wochen fortgesetzt wurde, wurden die Proben für die Analyse vorbereitet. Die am längsten getrocknete Probe hatte dann einen Kohlenstoffgehalt von 61,16%, einen Wasserstoffgehalt von 6,02% sowie 2,4% Asche. Bei der Zerlegungsanalyse wurden 29,36% Cellulose, dagegen 56,19% Lignin gefunden. Mittels Alkohol von 90% konnten 5,3—5,6% harzartiger Bestandteile extrahiert werden. Aus dieser Arbeit ersieht

<sup>1)</sup> Bio. Z. 85, 92 (1918).

<sup>2)</sup> Nach C. 1924, I, 922.

man, daß außer dem Lignin auch die spärlichen harzartigen Bestandteile des Holzes nicht unter allen Umständen von der Zerstörung ergriffen werden, welcher unter natürlichen Verhältnissen die Cellulose im toten Holze mit der Zeit zum Opfer fällt. Diese harzartigen Bestandteile können sich demnach in der Natur gleichfalls anreichern und sie bilden wohl zum großen Teil das Material für die Entstehung des sogenannten Bitumens in den brennbaren fossilen Gesteinen pflanzlichen Ursprungs.

Ein wichtiger Zerstörungsprozeß pflanzlicher Substanz spielt sich bei der Verdauung im Organismus der Tiere ab. Insbesondere im Hinblick auf die praktische Bedeutung hat die Ausnutzung der Futtermittel umfang- und ergebnisreiche Bearbeitung gefunden. Was die Stoffe der Zellmembran betrifft, so ergab sich, daß die Pflanzenfresser Cellulose sehr gut auszunutzen verstehen. Diese Ausnutzung erfolgt allerdings unter Beteiligung darmbewohnender Bakterien, wobei der Verlauf des Prozesses in mancher Hinsicht an die bereits besprochene Methangärung der Cellulose erinnert. Das Auftreten von Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser wurde auf aromatische Komponenten der Ernährung zurückgeführt<sup>1</sup>). Ligninhaltige Nahrungsmittel gestatteten jedoch nach zahlreichen Untersuchungen keine gute Ausnutzung der in ihnen enthaltenen Cellulose; verholzte Fasern widerstehen dem Angriff der Verdauung im Tierkörper zum großen Teile; im Kote sammelt sich von der Rohfaser hauptsächlich Lignin an. Je niedriger der Gehalt der Nahrung an Lignin ist, um so besser wird sie verdaut<sup>2</sup>). Und bei Versuchen mit isoliertem Lignin wurde diese Substanz als ganz unverdaulich erkannt. Das Lignin ist also an sich schwer verdaulich oder ganz unverdaulich und behindert auch die Verdauung der mit ihm verbundenen Cellulose.

Aus dieser Tatsache ergibt sich das Problem der Verdaulichmachung des Stroh, auf welches im Schlußkapitel noch eingegangen wird. Jedenfalls sieht man, daß auch bei der Zerstörung der Pflanzen in der Ernährung der Pflanzenfresser die Spur der pflanzlichen Bestandteile nicht völlig verloren geht. Das unverdauliche Lignin übersteht den Verdauungsprozeß; es beteiligt sich an der Bildung des Moders, der obersten Bodenschicht und führt auf diese Weise auch nach völliger Zerstörung der pflanzlichen Struktur die ursprüngliche Pflanzensubstanz weiteren Umwandlungen in der Natur zu.

### 3. Die Umwandlungen des Lignins in erdgeschichtlichen Zeiträumen.

Die nach dem völligen Zerfall abgestorbener Einzelpflanzen hinterbleibenden Massen organischer Substanzen bilden in der Natur das Material für verschiedene verändernde Prozesse. Diese erfolgen unter

<sup>1</sup>) CROSS und BEVAN, Cellulose, S. 151 (1903).

<sup>2</sup>) J. KÖNIG, Z. N. G. 6, 769 (1903); 12, 385 (1906).

Beteiligung niederer und höherer Organismen, sie haben bestimmenden Einfluß auf die Bodenverhältnisse und sie geben endlich in säkulären Zeiträumen Anlaß zur Entstehung der sogenannten Kaustobiolithe, der brennbaren organischen Gesteine. Zur Aufklärung dieser Metamorphosen müssen viele Wissenschaften Hand in Hand arbeiten. Biologie, Bodenkunde, Geologie und Paläontologie sind in gleicher Weise an den hierher gehörigen Problemen interessiert.

Die abgestorbenen Pflanzenreste werden besonders von heterotropen Organismen aller Art, vor allem niedersten Lebewesen, mehr oder weniger aufgezehrt und zersetzt. Unter günstigen Umständen, wie höhere Temperatur, Feuchtigkeit, reichliches Vorhandensein von Nährsalzen und Gegenwart von Sauerstoff kann die Zersetzung der abgestorbenen Pflanzen sehr weit gehen und bis zur völligen Auflösung der pflanzlichen Struktur führen. Unter ungünstigen Verhältnissen, insbesondere bei Mangel an Sauerstoff, geht jedoch diese Zersetzung durch die Tätigkeit von Lebewesen nicht so weit; und das Werk der weiteren Umwandlung der abgestorbenen Pflanzenreste wird in diesem Falle von chemischen und physikalischen Prozessen geleistet, welche im Verlaufe längerer Zeiträume insbesondere durch die Wirksamkeit der geologischen Kräfte verursacht werden.

Je nach der Art des Ausgangsmaterials sowie der Art und der Dauer der wirkenden Kräfte führt die Summe der tätigen Einflüsse zu wechselnden Produkten. Bei kürzerer Dauer des Umwandlungsprozesses entsteht Moder. Darunter begreift die Bodenkunde mechanisch zerkleinerte Pflanzenreste mit mikroskopisch erkennbarer Membranstruktur. Der Moder bildet die obersten Schichten der Böden. Zu seiner Bildung liefert der Verdauungsprozeß der Tiere Material. Spezielle Bildungsbedingungen bestehen sodann für Torf; die mehr oder weniger ausgedehnten Moore stellen die Lagerstätten des Torfes dar. Man unterscheidet Flach- oder Niederungsmoore und Hochmoore, daneben auch noch andere Typen von Mooren. Die Flach- oder Niederungsmoore kommen dadurch zustande, daß Wasserbecken durch abgestorbene Pflanzenteile ausgefüllt werden. Dieser Vorgang wird als Verlandung oder Erblinden von Wasserflächen bezeichnet. Auf diesen Niederungsmooren kann sich zunächst Wald entwickeln; jedoch bei allmählicher Erschöpfung des nährstoff- und wasserreichen Grundes stirbt der Wald ab und räumt genügsamen Pflanzen das Feld. Als solche kommen insbesondere Sphagnumarten in Betracht, welche die Verarmung des Bodens an Nährstoffen sowie das ständige Sinken des Grundwasserspiegels durch den Zuwachs der Vegetation überdauern können. Es wölbt sich so auf den abgestorbenen Pflanzenresten der dichte eintönige Rasen des sogenannten Hochmoores empor. Die den Torf zusammensetzenden abgestorbenen Pflanzenteile lassen sich in der Masse bereits mit unbewaffnetem Auge



erkennen. Die Bildung von Moder und Torf läßt sich teils durch Versuche, teils durch die Beobachtung in der freien Natur durch längere Zeiträume hindurch wohl verfolgen und verständlich machen. Um zur Einsicht in das Wesen der brennbaren organischen Gesteine, der Braunkohlen und der Steinkohlen, zu gelangen, sind die Methoden und die Erkenntnisse der Paläontologie und der Geologie nötig. Diese Wissenschaften haben es durch die Untersuchung der fossilen Pflanzenreste in den Flözen sowie durch die Untersuchung der Lagerungs- und Entstehungsverhältnisse der Kohlschichten sicher gemacht, daß wir es sowohl in den Braunkohlen als auch in den Steinkohlen hauptsächlich mit den Umwandlungsprodukten der Pflanzenwelt vergangener Erdperioden zu tun haben<sup>1)</sup>.

Die Bildung des Torfes erfolgte in historischer Zeit, die der Braunkohle im Tertiär, die der Steinkohle und des Anthrazits im Carbon, endlich die des Graphits in der archaischen Periode. Diese Materialien besitzen mit steigendem geologischen Alter einen immer höheren Kohlenstoffgehalt; daher schienen sie eine ununterbrochene Umwandlungsreihe darzustellen, und es wurde vermutet, daß jeweils das spätere Material aus dem vorhergehenden entstanden sei. Diese Vorstellung eines genetischen Zusammenhanges mußte jedoch mit den Fortschritten der Forschung verlassen werden. Torf, Braunkohle und Steinkohle sind an recht verschiedenen Stellen und aus recht verschiedenem Pflanzenmaterial hervorgegangen<sup>2)</sup>. Alle vorcarbonischen Kohlen bildeten sich im Meere; die nachcarbonischen größtenteils auf dem Festlande. Die Kohlen des Carbon stammen aber von Pflanzen, welche in den Ufersümpfen mächtiger Meere gediehen, also unter Bedingungen lebten, wie man sie heute etwa in den Wäldern der Mangrove antrifft. Die gewaltige Ausbreitung der Kohlen des Carbon stellt das geologische Denkmal des Eroberungszuges dar, der die Pflanzenwelt durch die Brackwasserzonen alter Meere auf das Festland führte. Die niedrigsten Gefäßkryptogamen, insbesondere Schachtelhalme, Schuppenbäume und Farne waren es, welche in allererster Linie die Pflanzenwelt des Steinkohlenwaldes bildeten.

Die tertiären Kohlen sind in Süßwasserseen und Sümpfen entstanden. Ihrer Entstehung nach sind die Braunkohlen verwandt mit dem Torfe, welcher sich auch heute noch besonders aus absterbenden Sphagnumarten bildet.

Der Charakter der schließlich gefundenen Kohle wird aber nicht nur durch geologisches Alter, Entstehungsort und Entstehungsmaterial, sondern auch durch die späteren Einflüsse des Gebirgsdruckes und der Wärme entscheidend beeinflusst. Wo diese Einflüsse weniger wirksam

<sup>1)</sup> Vgl. H. POTONÉ, Die Entstehung der Steinkohle und der Kaustobiolithe überhaupt, des Torfs, der Braunkohle, usw. Berlin 1920.

<sup>2)</sup> Vgl. auch J. WALTHER, Geschichte des Lebens und der Erde. Leipzig 1908.

waren, können ältere Kohlen sich dem Charakter jüngerer nähern; wo sie sich stärker äußerten, können jüngere Kohlen das Verhalten älterer zeigen. Braunkohle und Steinkohle stellen demnach keine völlig verschiedenen brennbaren Gesteine dar. Torf, Braunkohle und Steinkohle sind auch nicht Stufen eines geradlinigen Entwicklungsganges, sondern die Endprodukte von Prozessen, die zwar im wesentlichen gleichartig waren, sich jedoch an verschiedenem Ausgangsmaterial und unter verschiedenen Umständen betätigten.

Für praktische und systematische Zwecke können, wie nur kurz erwähnt sei, die Kohlen nach verschiedenen Gesichtspunkten, wie nach Alter, Aussehen, Brennbarkeit, Verkokungsvermögen, eingeteilt werden<sup>1)</sup>. Zur Unterscheidung von Steinkohle und Braunkohle, die nicht immer ganz leicht ist, verwendet man verschiedene Reaktionen. So wird z. B. beim Behandeln mit Salpetersäure in der Wärme Steinkohle kaum gelöst, Braunkohle liefert unter Entbindung von Stickoxyden eine stark rotgefärbte Lösung; diese Probe hat E. DONATH<sup>2)</sup> empfohlen. Bei Behandlung mit heißer Sodalösung wird Steinkohle nicht gelöst, Braunkohle ergibt eine gelbbraune Lauge. Steinkohle ist meist, Braunkohle selten verkokbar. Ihrer Entstehungsgeschichte nach sind die meisten Kohlen sogenannte Humuskohlen, die durch Inkohlung irgendwelcher Humusbildungen entstanden. Von ihnen unterscheiden sich die Sapropelkohlen dadurch, daß bei ihrer Entstehung der Faulschlamm von Gewässern besonders beteiligt war. Aus den Faulschlambildungen entsteht Kohle durch einen sogenannten Bituminierungsprozeß, dessen Charakter durch den Harz-, Wachs-, Fett- und Eiweißgehalt der pflanzlichen und tierischen Reste des Faulschlammes besonders beeinflußt wird.

Pflanzenmoder, Torf, Braunkohle und Steinkohle bilden, wie immer auch ihr genetischer Zusammenhang sein mag, jedenfalls insofern eine natürliche Reihe, als sie alle aus Pflanzenmaterial entstanden sind, in der Aufeinanderfolge ihrer Nennung immer dunklere Färbung aufweisen und auf eine immer längere Entstehungsgeschichte zurückblicken können. Faßt man nunmehr die Veränderungen ins Auge, welche sich in chemischer Hinsicht zeigen, wenn das ursprüngliche Pflanzenmaterial in Moder, Torf, Braunkohle und Steinkohle übergeht, so findet man vor allem, daß der Kohlenstoffgehalt dieser Substanzen von Glied zu Glied steigt. Tabelle 82 zeigt dies.

Für die spezielle chemische Behandlung ist es offenbar nötig, die Frage zu stellen, welches die Schicksale der einzelnen chemisch definierbaren Substanzen des Pflanzenleibes im Verlaufe der in Rede stehenden

<sup>1)</sup> Vgl. ED. DONATH, Unterscheidung, Einteilung und Charakteristik der Mineralkohlen, Halle a. S. 1924.

<sup>2)</sup> Vgl. ED. DONATH und F. BRÄUNLICH, Ch. Z. **37**, 373 (1913).

Tabelle 82.

	C	H	O	N	OCH <sub>3</sub> %
Torf . . . .	53—58	5—6	28—35	2	ca. 2—3
Braunkohle .	55—75	3—6	19—26	0,8	ca. 1
Steinkohle. .	74—93	0,5—5	3—30	0,8	ca. 0,2—0,8
Anthrazit . .	90—95	0,5—3	0—3	Spur	0

Umwandlungen sein mögen. Von den Stoffen des Zellinhaltes interessieren da besonders die Eiweißverbindungen, von den Stoffen der Zellmembran Cellulose und Lignin. Wichtige Anhaltspunkte liefern die bereits im vorigen Punkte besprochenen Ergebnisse der Bakteriologie. Eiweißstoffe werden, wie ergänzend bemerkt sei, von heterotrophen Lebewesen besonders leicht aufgezehrt. Immerhin schließen die Stickstoffgehalte der obigen Tabelle die Möglichkeit ein, daß Eiweißmaterial zu einem gewissen geringen Grade an dem Umwandlungsprozesse als Baustoff der resultierenden Substanzen teilhabe. Für die Zellmembran machen es jedoch die Ausführungen des vorigen Abschnittes wahrscheinlich, daß die Cellulose allmählich dem Angriff der Bakterien zum großen Teile, oder wenigstens zu einem größeren Betrage, als dies für das Lignin zutrifft, erliegt. Dagegen sind die Ligninkomponenten der Membranen dem Angriff der Mikroorganismen gegenüber weit resistenter, und sie verbleiben auch nach Aufzehrung der Cellulose als braune, zum Teil alkalilösliche Massen, welche ihrer Menge nach dem ursprünglich vorhandenen Lignin recht nahe kommen. Soweit bei Laboratoriumsversuchen oder unter günstigen Verhältnissen in der Natur die mechanische Zerstörung toter Pflanzenteile vermieden wird, bleibt die ursprüngliche Membranstruktur hiebei sehr gut erhalten. Dieser bemerkenswerte Punkt ist insbesondere durch die rein chemische Untersuchung von J. KÖNIG und E. RUMP sowie durch die neuere bakteriologische Untersuchung von C. WEHMER sichergestellt. Dieses Bild von dem Ergebnis der Zerstörungsarbeit der Kleinlebewesen muß nun noch ergänzt werden durch Einsicht in die natürlichen Lebensverhältnisse der zerstörenden Mikroorganismen. Nach älteren Untersuchungen ist die Zahl der Bakterien im Torfboden gering; aus größerer Tiefe entnommen zeigte sich Torf steril, wenn ihn nicht gerade Wasseradern durchsetzen. Dagegen hat neuerdings WHITE<sup>1)</sup> bei der Untersuchung von Torflagern anaerobe Bakterien selbst in 9 m Tiefe nachweisen können.

Forscht man dem Verbleib der in Rede stehenden chemischen Stoffgruppen im Verlaufe des Umwandlungsprozesses mit chemischen Mitteln nach, so bieten die ersten Anhaltspunkte für die Eiweißstoffe der ermittelte Stickstoffgehalt, für die Cellulose vielleicht die Löslichkeit in hochkonzentrierter Salzsäure, für das Lignin der Methoxylgehalt. Die

<sup>1)</sup> Zit. bei FISCHER und SCHRADER, l. c. S. 29.

Frage der Eiweißkörper ist bereits gestreift. Was die Löslichkeit in Salzsäure betrifft, so hat sich ergeben, daß verschiedene untersuchte Torfsorten in der Tat sehr große Mengen von Stoffen enthalten, welche in hochkonzentrierter Salzsäure unlöslich sind; die Menge dieser unlöslichen Stoffe war dabei um so größer, je älter der untersuchte Torf war. Was den Methoxylgehalt der besprochenen Substanzen betrifft, so wurde bereits mitgeteilt, daß im erkrankten, faulenden und fossilen Holze der Methoxylgehalt größer ist als im gesunden, das Lignin also die betreffenden Zerstörungsprozesse weit besser überdauert hat als die Cellulose. Bei der Untersuchung von Moder, Torf und Kohle ergab sich nun, daß die Methoxylzahlen dieser Materialien stets erheblich niedriger liegen als die Methoxylzahl des Holzlignins. Im einzelnen zeigte sich bei der Untersuchung von Torfmooren, daß bei manchen Hochmooren mit dem Herabgehen in größere Tiefe der Methoxylgehalt etwas ansteigt, daß aber andererseits bei manchen Niederungsmooren der Methoxylgehalt beim Herabgehen in größere Tiefe sinkt. In Braunkohlenlagern ergab sich, daß der Methoxylgehalt mit dem Alter der Braunkohlen zunächst bis zu einem Höchstwerte anstieg, dann aber in den älteren Schichten wieder eine Abnahme zeigte. Ähnliche Verhältnisse ergaben sich aus den Untersuchungen von A. PICTET<sup>1)</sup>. Nach seiner Angabe hatte Torf von Avenches 3,34%, Saarsteinkohle 0,79%, Steinkohle aus St. Etienne 0,24%, Anthrazit aus dem Becken von Charleroi 0,0% Methoxyl. Von Interesse ist ferner das Verhalten von Torf und Kohle gegen Alkali. Es zeigt sich da nämlich, daß vom Torf und auch von der Braunkohle erhebliche Mengen in Lauge löslich sind, wobei jedoch bei weiter steigendem Alter diese Löslichkeit wieder sehr zurückgeht. Zahlenmäßige Angaben sind in den Untersuchungen von FISCHER, SCHRADER und FRIEDRICH<sup>2)</sup> über das Velener Hochmoor und das Lauchhammersche Niederungsmoor enthalten; sie seien in der von den Autoren gegebenen Form mitgeteilt.

Tabelle 83.

	Tiefe m	Aschen- gehalt	Meth- oxyl	In hochkonz. Salzsäure unlöslich	In Natron- lauge löslich	Bitumen- gehalt	
Velener Torf	1	0,	1,8	0,49	29,5	11	2,0
	2	0,9	1,7	1,22	58,0	20	4,9
	3	1,8	1,8	1,67	72,5	35	7,7
Lauchham- mer-Torf	3	zuneh-	7,1	2,97	74,5	—	5,3
	4	mende	6,8	2,73	77,5	—	6,3
	5	Tiefe	6,6	1,66	84,5	—	12,2

<sup>1)</sup> Helv. 6, 627 (1923).<sup>2)</sup> Abh. Kohle 5, 530 (1922); auch Br. 3, 341 (1923).

Im Zusammenhang mit der Prüfung der Eigenschaften der von Torf zu Kohle führenden Reihe ist von Interesse, daß die Braunkohlenprobe von E. DONATH doch auch eine Ligninprobe ist; die Bildung von Stickoxyden bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Lignin gestattet ja unter geeigneten Bedingungen geradezu die quantitative Bestimmung des Lignins. Auch hierin deutet sich die Möglichkeit an, die vom Torf zur Kohle führende Reihe nach ihrem Ursprung hin zurückzuverfolgen.

Die eben dargelegten Tatsachen weisen sehr darauf hin, daß als Urmaterial des Inkohlungsprozesses ganz besonders das Lignin in Frage kommt. Manches spricht dafür, daß an diesem Prozesse aber auch andere Stoffe der ursprünglichen Pflanzen beteiligt waren. Insbesondere ist der Gehalt der brennbaren Gesteine an Bitumen hervorzuheben; hierin verrät sich die Anwesenheit von Harz, Wachs und ähnlichen Stoffen in dem Urmateriale der Kohlenbildung. Für die Beteiligung der Cellulose an der Kohlebildung spricht, daß gelegentlich Cellulosereste in Kohlen gefunden wurden. Für die Annahme, daß die Cellulose aber gerade hervorragend bei der Entstehung der Kohlen mitgewirkt habe, lassen sich wohl nur einige Tatsachen ins Feld führen, die beim Studium der Vertorfung gewonnen wurden. So ist Lignin, zumindest das methoxylreiche Lignin der höheren Gewächse, in den Sphagmen nicht enthalten. Und doch konnte MARCUSSON<sup>1)</sup> aus diesen torfbildenden Moosen 40% „Huminsäuren“ mit 10proz. Natronlauge ausziehen, wobei er diese Substanzen auf Oxycellulose zurückführt. Dabei ist auch Sphagmentorf natürlich in konzentrierter Salzsäure zum großen Teil unlöslich. In dieser Beobachtung liegt in der Tat eine Warnung, nicht ohne weiteres aus der Unlöslichkeit in Salzsäure etwa auf vorhandenes Lignin zu schließen. Denn auch wenn nicht nachgewiesen wäre, daß in den Moosen Lignin, zumindest das methoxylreiche Lignin der höheren Pflanzen, kaum vorhanden ist, so wäre immer noch zu betonen, daß die Eigenschaften der Bausteine der biologisch intakten Zellwand sich nicht in der toten und veränderten Pflanze weiter erhalten müssen.

Während alle bisher mitgeteilten Untersuchungen zum Ziele hatten, die chemisch definierbaren Bausteine der ursprünglichen Zellwand auch im Torfe voneinander zu unterscheiden, haben P. KARRER und B. BODDING-WIGER<sup>2)</sup> ein Mittel angegeben, welches Cellulose und Lignin, sowie überhaupt die unvertorften Anteile des Torfes von den bereits vertorften trennt. Dieses Mittel ist das Acetyl bromid; es ließ in den von den Autoren untersuchten Torfen etwa  $\frac{1}{3}$  unlöslich. Das Unlösliche enthielt bei fünf untersuchten Torfarten 1,34—3,51% Methoxyl.

Ältere Theorien, welche zu einer Zeit aufgestellt wurden, da die Eigen-

<sup>1)</sup> Z. Ang. 38, 339 (1925).

<sup>2)</sup> Helv. 6, 817 (1923).

art des Lignins noch nicht genügend erkannt war, haben bei der Entstehung der Kohle die Hauptrolle der Cellulose zuteilen zu sollen geglaubt. In neuerer Zeit haben jedoch F. FISCHER und H. SCHRADER die sogenannte Lignintheorie der Kohle aufgestellt. Nach dieser Auffassung sind die Entstehung der Huminsäuren, des Torfes und die Bildung der Kohlen eng verknüpft mit den Schicksalen, welche die Ligninsubstanz der ursprünglichen Zellmembran im Laufe des Zersetzungsprozesses abgestorbener Pflanzen erfährt. Die einzelnen wesentlichen Punkte dieser Theorie sind nach der Darstellung ihrer Schöpfer die folgenden:

1. Cellulose und Lignin haben eine prinzipiell verschiedene Konstitution. Das Lignin ist ein aromatischer Körper, enthält also u. a. den Benzolring mit Acetyl- und Methoxylgruppen.

2. Bei der Vertorfung der Pflanzenreste wird zunächst die Cellulose unter Mitwirkung der Bakterien verändert und verbraucht; sie verschwindet in Form von gasförmigen Produkten, wie Kohlensäure und Methan, sowie in Form von Wasser und wasserlöslichen organischen Säuren.

3. In der Vertorfungsmasse muß dementsprechend das Lignin mit wachsendem Alter des Torfes relativ zunehmen; dies muß durch Zunahme des Methoxylgehaltes des Torfes mit zunehmendem Alter und durch die Abnahme der in hochkonzentrierter Salzsäure löslichen Bestandteile, d. h. der Cellulose und ihrer Veränderungsprodukte, kenntlich sein.

4. Da die Braunkohle nur noch wenig, die Steinkohle aber gar kein Methoxyl mehr enthält und auch schon beim Torf der Methoxylgehalt sehr herabgesetzt ist, so wird ein Entstehen von Hydroxylgruppen durch Verseifung der Methoxylgruppen erwogen. Jedenfalls nehmen FISCHER und SCHRADER aber an, „daß aus dem neutralen Lignin zunächst unter Verseifung der Acetylgruppe ein phenolartiger, alkalilöslicher Körper entsteht, und daß dieser saure Körper nichts anderes ist als die Huminsäure. Der Huminsäure müßte demnach dieselbe Konstitution zugrunde liegen, wie dem Lignin, und sie müßte zunächst noch methoxylhaltig sein. Eine weitere Veränderung könnte dann in dem Verschwinden der Methoxylgruppen bestehen, was zu einer Vermehrung der Hydroxylgruppen führen würde“<sup>1)</sup>.

5. Aus der Huminsäure entsteht weiter Humin, die alkaliunlösliche Humussubstanz, und endlich aus dem Humin durch die Inkohlung Braunkohle und Steinkohle. „Immer aber bleibt als Grundlage durch die ganze Reihe die Benzolstruktur des Lignins erhalten, selbst noch in der Steinkohle.“

Betrachten wir nunmehr Punkt für Punkt das Beweismaterial, welches zur Stützung der Theorie ins Feld geführt werden kann.

1. Bei umfangreichen vergleichenden Untersuchungen, welche ins-

<sup>1)</sup> l. c. S. 19.

besondere von F. FISCHER und H. SCHRADER selbst mit Cellulose und Lignin angestellt worden sind, verhielten sich diese beiden Substanzen sehr verschieden. Dies zeigte sich bei der Einwirkung von Alkali unter Druck, bei der Autoxydation, bei der Druckoxydation, bei der Einwirkung von 5 n-Salpetersäure bei Zimmertemperatur, bei der trockenen Destillation und bei der Vakuumdestillation. Bei der Einwirkung von wässrigem Alkali unter Druck erweist sich zunächst die Cellulose als widerstandsfähiger, während das Lignin mit tiefdunkler Farbe vollständig in Lösung übergeführt werden kann. Beim weiteren Ansteigen der Temperatur ergab sich, daß bei 300° auch die Cellulose vollständig in Lösung geht, wobei viel Gas, hauptsächlich Kohlendioxyd, sich bildet. Die entstehende Lösung enthält eine reichliche Menge aliphatischer Säuren, jedoch keine Huminsäuren. Dagegen liefert Lignin bei der alkalischen Druckerhitzung auf 300° verhältnismäßig wenig Gas und weniger flüchtige Säuren als Cellulose; während die Druckerhitzung des Lignins bei 200° eine erhebliche Menge Huminsäuren liefert, findet man bei 300° an ihrer Stelle vorwiegend dunkle, ausgeschiedene feste Stoffe. Diese Resultate, welche bereits in Tabelle 51 mitgeteilt wurden, bezogen sich auf das Arbeiten mit etwa 5 n-Laugen. Beim Arbeiten mit 10 n-Laugen wurden bei Lignin die Resultate der Tabelle 53 erzielt, derzufolge etwa 40% Huminsäuren, etwa 9% flüchtige Säuren, etwa 11% Phenolcarbonsäuren und auch andere Substanzen erhalten wurden. Dagegen lieferte Cellulose unter denselben Bedingungen aliphatische Säuren sowie Furancarbonsäuren.

Auch bei der vergleichenden Autoxydation wurden beträchtliche Unterschiede festgestellt. Es wurde bereits mitgeteilt, daß bei diesem Vorgange die Cellulose äußerlich nur eine Quellung zeigt, Lignin jedoch eine tiefbraune Lösung entstehen läßt. Als je 1 g Cellulose, Lignin WILLSTÄTTER sowie Kiefersägemehl 41 Tage lang der Autoxydation unterworfen wurden, ergaben sich die Resultate der nachstehenden von F. FISCHER und H. TROPSCH<sup>1)</sup> mitgeteilten Tabelle.

Tabelle 84.

	Aufnahme von Sauerstoff in cem	Aufarbeitung der autoxydierten Substanz			Methoxyl im		
		beim Ansäuern ausgefall. g	in Äther löslich g	Rückstand g	Ausgangsmaterial %	beim Ansäuern ausgef. Stoff %	Rückstand %
Cellulose (Filtrierpapier . . . . .)	28	0,06	0,01	0,75	0	—	—
Lignin . . . . .	82	0,21	0,04	0,59	13,6	7,6	10,7
Kiefersägemehl . . . . .	50	0,04	0,04	0,04	5,8	9,0	5,8

<sup>1)</sup> B. 56, 2418 (1923).

Wie man sieht, bestehen zwischen Lignin und Cellulose insbesondere in der Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme und in der Menge des aufgenommenen Sauerstoffes große Unterschiede, während das Holz zwischen beiden in der Mitte steht.

Auch die vergleichende Druckoxydation von Cellulose und Lignin ließ das verschiedene Verhalten dieser beiden Substanzen deutlich erkennen. Die Druckoxydation der Cellulose lieferte aliphatische Säuren in einer Ausbeute von 42<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; davon waren 27<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Essigsäure. Aromatische Säuren konnten nicht gefaßt werden. Dagegen lieferte die Druckoxydation von Lignin 8,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aliphatische Säuren, daneben aber 3,12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aromatische Säuren, welche zur Hälfte aus Benzolpentacarbonsäure bestanden. Über diese Dinge ist, soweit das Lignin in Betracht kommt, auf Seite 112ff. das Nähere zu finden.

Bei der Einwirkung von 5 n-Salpetersäure wurde gefunden, daß Cellulose bei Zimmertemperatur nicht in Reaktion trat, während Lignin überraschend leicht eine Substanz vom Charakter aromatischer Nitroverbindungen lieferte.

Auch bei der trockenen Destillation zeigen Cellulose und Lignin ein völlig verschiedenes Verhalten. Dies geht schon aus den in Tabelle 58 mitgeteilten Resultaten von P. KLASON hervor. Die Ergebnisse vergleichender Untersuchungen von F. FISCHER und H. SCHRADER sind in Tabelle 61 enthalten. Es ist zu erkennen, daß bei der trockenen Destillation des Lignins weit mehr Rückstand verbleibt als im Falle der Cellulose. Auch überwiegen im gebildeten Teere bei der Cellulose die neutralen Anteile die sauren, während beim Lignin das Umgekehrte der Fall ist. Das entweichende Gas besteht bei der Cellulose zur größeren Hälfte aus Kohlensäure, beim Lignin findet sich unter den entwickelten Gasen jedoch nur wenig Kohlensäure, dagegen reichlich Kohlenoxyd und im Gegensatz zur Cellulose auch sehr viel Methan. Aus Cellulose entsteht mehr als doppelt so viel Wasser wie aus Lignin; dieses wässrige Destillat enthält jedoch nur im Falle des Lignins erhebliche Mengen von Methylalkohol.

Auch bei der Vakuumdestillation zeigen Cellulose und Lignin ein prinzipiell ganz verschiedenes Verhalten. Cellulose liefert hierbei nach den Untersuchungen von PICTET und SARASIN etwa 30<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Lävoglucosan, Lignin jedoch liefert keinerlei Lävoglucosan und überhaupt keine optisch aktiven wasserlöslichen Bestandteile. Dagegen gibt es einen Teer, welcher reichlich Phenole und Phenolcarbonsäuren enthält. Die Einzelheiten sind bereits in den Tabellen 63 und 64 mitgeteilt worden.

Wenn diese vergleichenden Untersuchungen im allgemeinen sicherlich zeigen, daß Cellulose und Lignin sich bei mehreren Operationen recht verschieden verhalten, so reichen sie doch andererseits wohl nicht aus, um die rein aromatische Natur des Lignins als erwiesen erscheinen



zu lassen. In dieser Beziehung lassen sich mancherlei andere Versuche verschiedener Forscher verwerten; vor allem gilt dies für die Ergebnisse der Kalischmelze, sowie überhaupt verschiedener Untersuchungen, bei denen aromatische Abbauprodukte erhalten wurden; endlich für die im vorliegenden Buche gegebene kritische Darstellung des gesamten Analysenmaterials der Lignine.

Allein diese Dinge sollen im vorliegenden Zusammenhang nicht weiter ausgeführt werden. Denn es will mir scheinen, daß man vollkommen auf dem Boden der Ligninhypothese der Kohle von FISCHER und SCHRADER stehen kann, ohne daß man deshalb genötigt wäre, eine prinzipielle Verschiedenheit von Cellulose und Lignin und insbesondere eine rein aromatische Struktur des Lignins selbst anzunehmen. Letztere Annahme ist trotz der Gründe, die für sie ins Treffen geführt werden können, doch noch immer nicht vollständig bewiesen; aber offenbar ist es nicht nötig, eine solche scharf präzierte Auffassung zum Ausgangspunkt der Betrachtung zu machen. Es genügt vollkommen, in dieser Hinsicht einige unbestreitbare Tatsachen festzustellen. Diese sind etwa folgende: Das Lignin hebt sich von der Cellulose als besondere chemische Individualität deutlich ab. Lignin unterscheidet sich von der Cellulose durch seine Unlöslichkeit in hochkonzentrierter Salzsäure und in 72proz. Schwefelsäure, weiter durch seine Fähigkeit, mit Calciumbisulfit lösliche Sulfonsäuren zu geben, ferner durch seinen Methoxylgehalt und endlich durch die bei vergleichenden Untersuchungen zutage tretenden Eigentümlichkeiten. Dazu kommt noch die nachgewiesene biologische Resistenz des Lignins im Vergleiche mit der Cellulose, so daß an der besonderen Individualität des Lignins in diesem Zusammenhang ein begründeter Zweifel gar nicht bestehen kann. Ausschließlich vom Boden dieser Tatsachen aus läßt sich die Theorie von FISCHER und SCHRADER völlig entwickeln.

2. Wie Punkt 2 des vorliegenden Kapitels zeigt, und wie auch schon soeben hervorgehoben wurde, führt allen bekannten Tatsachen zufolge das Studium der Angriffe von Mikroorganismen auf Pflanzenmaterial zu der Feststellung, daß die Cellulose einen besonders günstigen Nährboden und eine besonders leicht zerstörbare Kohlenstoffquelle für Lebewesen darstellt, wogegen das biologisch widerstandsfähige Lignin sich anzureichern vermag.

3. In Übereinstimmung mit den Aussagen dieses Punktes der Theorie von FISCHER und SCHRADER wurde in der Tat gefunden, daß mit zunehmendem Alter der Umwandlungsprodukte\* toten Pflanzenmaterials der Methoxylgehalt zunächst wächst, hernach aber wieder abnimmt, wobei freilich hervorgehoben werden muß, daß die Methoxylgehalte in den aus den abgestorbenen Pflanzen entstehenden Substanzen meistens und sehr bald weit unter den Zahlen liegen, welche dem Lignin der Hölzer

zukommen. Daß die Unlöslichkeit in hochkonzentrierter Salzsäure vom Beginn der Vertorfung an ständig zunimmt, wurde bestätigt gefunden. Es ist bereits ausgeführt worden, daß diese Beobachtung nicht ohne weiteres zugunsten der Ligninhypothese gedeutet werden kann. Immerhin spricht der Befund wenigstens nicht gegen die Theorie.

4. Die alkalilöslichen Bestandteile nehmen bei der Torfbildung zunächst zu und hernach wieder ab. Diese alkalilöslichen Bestandteile sind weit ärmer an Methoxyl als das Lignin, haben Säurecharakter und lassen sich als Huminsäuren ansprechen. Solche Huminsäuren treten nun beim Absterben von Pflanzen in der Natur wie auch bei den verschiedensten Untersuchungen im Laboratorium so regelmäßig als das Ergebnis von Veränderungen des Lignins auf, daß ihre Zurückführung auf das Lignin, die Aufdeckung ihrer Zusammenhänge mit diesem sowie ihre weitere Verfolgung durch spätere Umwandlungsprozesse offenbar wichtige Punkte der Theorie ausmachen müssen. Der schwierige Gegenstand wird daher sogleich ausführlich erörtert werden. Hier sei vor allem darauf hingewiesen, daß im Laboratorium durch Autoxydation bei gewöhnlicher Temperatur sowie durch Einwirkung wässriger Alkalien in der Wärme nur aus Lignin, nicht aber aus Cellulose von FISCHER und SCHRADER Substanzen vom Charakter der Huminsäuren gewonnen werden konnten. Diesen Umstand kann trotz mancher abweichender Meinungen die überwiegende Mehrzahl der Forscher wohl bestätigen. Zweifellos ist, daß die Huminsäuren in ihrem allgemeinen chemischen Charakter dem Lignin weit näher stehen als der Cellulose, und daß sie sich bei verschiedenen Bewirkungen den Ligninpräparaten der Literatur ähnlich verhalten. Auch sind Beobachtungen bekannt, denen zufolge die als phenolartige Körper zu betrachtenden alkalilöslichen Huminsäuren durch Aufnahme von Sauerstoff in unlösliche humin- und schließlich kohleähnliche Substanzen übergehen können.

5. Auch für den Zusammenhang, der vom Lignin über Huminsäuren, Humine und Torf zur Braunkohle und zur Steinkohle<sup>1)</sup> führt, spricht manches. So werden bei der Autoxydation und bei der Druckoxydation aus Lignin, Braunkohle und Steinkohle verschiedene Benzolcarbonsäuren, aber keine Furancarbonsäuren erhalten. Besonderes Interesse bietet das Studium der trockenen Destillation der drei Substanzen. Aus Lignin entsteht ein Teer, der reich an Phenolen ist. Auch die Braunkohlenschwelerei liefert einen phenolhaltigen Teer, besonders wenn es sich um Braunkohlen handelt, die arm an Bitumen sind; der Gehalt an Bitumen kann diese und auch andere Verhältnisse manchmal verdecken. Bei der Verarbeitung von Steinkohlen in der üblichen Weise entstehen nur geringe Mengen Phenole. Erhitzt man jedoch Stein-

---

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber auch H. STRACHE und R. LANT, Kohlenchemie, Leipzig 1924.

kohlen nur auf eine verhältnismäßig niedrige Temperatur, so erhält man den sogenannten Tieftemperaturteer oder Urteer, welcher reich an Phenolen ist. Die Verwandtschaft zwischen den Kohlenteeren und dem Ligninteer ist in der Tat am einfachsten zu deuten, wenn man eine chemische Verwandtschaft der Ausgangsmaterialien zur Erklärung heranzieht.

Die Ligninhypothese der Kohle ist nicht ohne Widerspruch geblieben. Beim Studium der Literatur fällt auf, daß Einwendungen gegen die Theorie vor allem von solchen Chemikern erhoben wurden, welche schon im ersten Punkte eine andere Meinung haben als FISCHER und SCHRADER. Die These, daß Lignin im Gegensatz zur Zellulose ein aromatischer Körper sei, bildet ja für FISCHER und SCHRADER den Ausgangspunkt der Entwicklung. Von denjenigen Chemikern, welche diese These verwarfen, wurden dann vielfach auch die weiteren Sätze der Theorie bekämpft. Da aber gezeigt wurde, daß keineswegs eine spezielle organisch-chemische Strukturauffassung des Lignins den Ausgangspunkt der Betrachtung bilden müsse, braucht auf diese Dinge nicht weiter eingegangen zu werden. Soweit sie das Lignin betreffen, wird dies übrigens im 11. Kapitel geschehen.

Was nun den Verbleib und die Veränderungen des Pflanzenleibes zu Beginn des Inkohlungsprozesses betrifft, so schließen auch FISCHER und SCHRADER die Beteiligung der Cellulose nicht ganz aus. Daß Lignin an der Kohlebildung teilhat, wird heute wohl nirgends mehr bestritten. Es liegen also hier Meinungsunterschiede mehr in quantitativer Richtung vor; und da mögen wohl unter verschiedenen Bedingungen verschiedene Verhältnisse geherrscht haben. Daß bei dem Prozesse der Torfbildung aus Sphagnum das Lignin, besonders wenn man an das Lignin der höheren Landpflanzen denkt, keine große Rolle spielen kann, ist richtig. Andererseits ist die Zellwand der Moose nach den Ergebnissen der botanischen Untersuchungen — vgl. hiezu S. 209 — keine reine Cellulose mehr; betrachtet man sie als Zwischenstadium, welches entwicklungsgeschichtlich unverholzte und echt verholzte Zellwand verbindet, so besteht auch hier kein Widerspruch zur Theorie von FISCHER und SCHRADER. Weiters ist es nach den Ergebnissen der Paläobotanik sicher, daß die meisten Kohlen ohne irgendwie bedeutende Beteiligung von Moosen entstanden sind. Die ganze Frage hat also nur für die Beurteilung rezenter Torfbildung Interesse.

Einen der wichtigsten Pfeiler der Theorie bilden die Annahmen über Huminsäuren und Humine. Deren Herleitung aus dem Lignin soll ja den chemischen Mechanismus klarlegen, der gewissermaßen die erste Hälfte der Inkohlung bedingt. Demgegenüber wurde verschiedentlich betont, daß Huminsäuren und Humine aus den allerverschiedensten Materialien entstehen könnten und daß deshalb die Huminbildung zu-

mindest nicht allein auf das Lignin zurückzuführen sei. Da überdies die Konstitution und Natur der Humine und Huminsäuren nur sehr mangelhaft bekannt ist, muß hier in der Tat noch eine umfangreiche experimentelle Aufklärungsarbeit geleistet werden. Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse sei im folgenden kurz dargestellt.

Unter den verschiedensten Substanzen und Substanzgemengen, die man als Huminstoffe bezeichnet, gestatten gegenwärtig nur die Huminsäuren eine etwas nähere chemische Charakteristik. Nach der Definition, die SVEN ODÉN<sup>1)</sup> in seiner monographischen Darstellung gibt, sind die Humusstoffe „jene gelb bis dunkel schwarzbraun gefärbten Substanzen unbekannter Konstitution, welche durch Zersetzung der organischen Substanz entweder in der Natur durch den Einfluß der Atmosphärien, oder im Laboratorium durch chemische Einwirkung (vornehmlich von Säuren oder Laugen) gebildet werden. Sie zeigen eine ausgesprochene Affinität zu Wasser und, wenn nicht im Wasser löslich oder dispergierbar, wenigstens deutliche Quellung“. Unter dieser Gruppe chemisch schlecht definierter Substanzen kann man nun die Huminsäuren charakterisieren als diejenigen Humusstoffe, „welche Wasserstoffionen abzuspalten vermögen und mit starken Basen unter Wasserbildung typische Salze geben“. Der Säurecharakter der Huminsäuren steht besonders auch nach den Untersuchungen von SVEN ODÉN selbst wohl außer Frage. Die ältere Adsorptionstheorie, derzufolge die sauren Eigenschaften der Huminsäuren auf Adsorptionserscheinungen beruhen und mit ihrer Konstitution selbst nicht zusammenhängen sollten, ist unhaltbar geworden. Die Ergebnisse potentiometrischer Messungen beweisen überzeugend, daß natürliche Huminsäuren fähig sind, Wasserstoffionen abzugeben, wobei im Zusammenhang auch mit anderen Forschungen gesagt werden kann, daß bei der Dissoziation ein Molekül von etwa 1400 vier Wasserstoffionen abzuspalten vermag. Ferner erwiesen sich die natürlichen Huminsäuren als methylierbar, acetylierbar und benzoylierbar; sie enthalten also Hydroxylgruppen. Diese präparativen Befunde gestatten dann unter Berücksichtigung der Ergebnisse der physikalischen Messungen die Aussage, daß in dem Molekül von 1400 etwa 3—4 Hydroxylgruppen vorhanden sind. Der durch die Analyse festgestellte Sauerstoffgehalt der Huminsäure ist jedoch erheblich höher; die Funktionen des Sauerstoffes sind demnach größtenteils noch aufzuklären. Der Methoxygehalt natürlicher Huminsäuren ist unbeträchtlich. Dasselbe gilt für ihren Stickstoffgehalt.

Außer in der Natur kamen den verschiedensten Chemikern oftmals auch im Laboratorium dunkle amorphe Massen in die Hände, welche durch ihr Äußeres sowie durch ihre größere oder geringere Löslich-

<sup>1)</sup> SVEN ODÉN, Die Huminsäuren. Dresden und Leipzig 1919.

keit in Alkali an Huminstoffe und insbesondere Huminsäuren erinnerten. Bei der Einwirkung von Laugen, besonders aber von Säuren auf verschiedene komplizierte Materialien, beispielsweise Eiweiß, Stärke, Cellulose oder Zucker, wurden solche zur näheren Untersuchung wenig einladende Substanzen erhalten. Auch durch gemeinsame „Humifizierung“ von Eiweiß und Zucker entstanden huminähnliche Substanzen.

Es ergab sich weiter, daß bei dem Studium der Humifizierung an einfacheren Beispielen einige Aufschlüsse über die Bedingungen des Prozesses zu erhalten waren. Besonders cyklisch gebaute Substanzen waren in huminsäureähnliche Produkte überzuführen. Von heterocyklischen Substanzen gilt dies für Furan, Furanderivate und Brenzschleimsäure. Unter den Eiweißbausteinen liefert besonders der cyclische Baustein Tryptophan die höchsten Ausbeuten an Huminprodukt, nach ihm erst das Tyrosin. An dem Humifizierungsprozeß, von welchem jede Eiweißhydrolyse in geringem Maße begleitet ist, ist also in allererster Linie das Tryptophan beteiligt. Möglicherweise wirkt übrigens bei dem Vorgange auch noch irgendein Aldehyd mit. Beim Arbeiten in alkalischer Lösung erwiesen sich nach den Untersuchungen von W. ELLER<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern besonders leicht Phenole in Produkte vom Charakter der Huminsäuren überführbar. Gerade diese Untersuchungen haben mancherlei Anregungen für die Beurteilung und die Bearbeitung des Gebietes gegeben.

Die Einheitlichkeit der aus natürlichen Substanzen isolierten sogenannten Huminsäuren ist offenbar fraglich, und von vornherein wohl nicht einmal wahrscheinlich. Zumindest im gleichen Maße gilt dasselbe auch für die im Laboratorium gewonnenen sogenannten Huminsäuren, welche aus derartig verschiedenem Ausgangsmaterial erhalten worden sind. Der rein äußerliche Umstand, daß sowohl natürliche als auch künstliche Huminsäuren dunkle amorphe alkalilösliche Substanzen sind, kann selbstverständlich keine geeignete Grundlage bilden, wenn es gilt, eine Systematik aufzustellen oder Verwandtschaftsbeziehungen klarzulegen. Auch auf scharfe Konstanten, wie Schmelzpunkt, Elementarzusammensetzung oder Löslichkeitsverhältnisse kann sich eine Vergleichung nicht stützen. Die Elementarzusammensetzung verschiedener Huminsäuren schwankt; allerdings nur in engen Grenzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei Kolloiden bekanntlich vor allem eine Funktion von Teilchengröße und Quellungszustand, können also gleichfalls nur wenige Anhaltspunkte bieten. Bei Vergleichen zwischen einzelnen Präparaten muß man sich daher einstweilen notgedrungen auf die Prüfung des Verhaltens bei bestimmten chemischen Reaktionen beschränken. Allein aus den angeführten Gründen fehlt es für solche Vergleiche auch an einem zweifel-

<sup>1)</sup> B. 53, 1490 (1920); A. 431, 140 (1923); A. 442, 160 (1925).

losen Standardpräparat; daher müssen wohl auch die Ergebnisse von Vergleichen verschieden ausfallen, je nach dem Vergleichspräparat, auf das man sich bezieht. Auch die Eigenschaften eines und desselben Vergleichspräparates sind bei verschiedenen Darstellungen nicht immer genau reproduzierbar. So hat z. B. nach eigener Feststellung acidum huminicum MERCK nicht immer die gleiche Elementarzusammensetzung. Für Behauptungen wie etwa die, daß die aus Phenolen synthetisch gewonnenen Huminsäuren mit den natürlichen Huminsäuren identisch seien, fehlt daher derzeit schon deshalb die Möglichkeit eines Beweises, da es sowohl verschiedene Arten von Phenolhuminsäuren wie auch verschiedene natürliche Huminsäuren gibt.

Andererseits zeigen jedoch die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Huminsäuren sowohl in ihrer Zusammensetzung wie auch in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften untereinander eine große Ähnlichkeit. Diese Erfahrung läßt es durchaus verständlich erscheinen, daß die meisten Chemiker des Gebietes der Ansicht zuneigen, daß den Huminsäuren eine bestimmte chemische Individualität zukommt, mag auch das einzelne Huminsäurepräparat immerhin mehr oder weniger verunreinigt sein, oder auch eine Mischung ähnlicher Substanzen darstellen. Wenn daher bei der physikalischen Beschreibung das Hauptaugenmerk auf Dispersionsgrad, Quellungsgrad und Oberflächenenergie gelegt werden mag, so ist doch für die chemische Forschung die Behandlung der Frage nach dem chemischen Bau der Huminsäuren die bei weitem wichtigste. In diesem Sinne äußert sich auch S. ODÉN<sup>1)</sup> in seiner mehrfach angeführten Monographie dahin, daß er sich den von BERZELIUS, F. HOPPE-SEYLER, M. BERTHELOT u. a. vertretenen Ansichten anschließe, „nach welchen der Begriff Humusstoffe und Humus-säuren an gewisse Stoffe im Boden geknüpft wurde. Die neueren Bestrebungen mit ihrem losen Heranziehen kolloidchemischer Analogien und Etikettierungen alter Tatsachen mit anderen Namen, sowie der Zurückführung aller Reaktionen auf die Begriffe Adsorption, Adsorptionskomplexe und Adsorptionszersetzungen sind meines Erachtens nach für die Zukunft weniger aussichtsreich“.

Die chemische Untersuchung der Huminsäuren hat folgende hauptsächlichlichen Ergebnisse gehabt. Bei energischen Abbauprobeversuchen wurde gelegentlich Protokatechusäure erhalten, wobei jedoch über die Ausbeute nichts bekannt ist. Aus Torfarten wurde auch eine sogenannte Humalsäure gewonnen, die nach Meinung einiger Autoren den Zuckerarten nahe steht, da sie FEHLINGS Lösung reduziert und auch anscheinend teilweise vergärbare ist. MARCUSSON<sup>2)</sup> gibt an, daß er diese Humalsäure auch durch Behandlung von Oxycellulose mit verdünnter Salzsäure oder

<sup>1)</sup> I. c. S. 4.

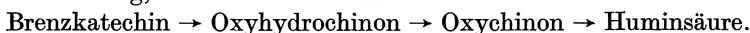
<sup>2)</sup> J. MARCUSSON und G. WISBAR. Z. Ang. 37, 917 (1924).

Oxalsäure gewonnen habe. Bei der Kalischmelze wurden von TROPSCH und SCHELLENBERG<sup>1)</sup> Benzolcarbonsäuren gewonnen, ebenso bei der Druckerhitzung. Auch bei der Druckoxydation liefern die Huminsäuren geringe Mengen von Benzolcarbonsäuren.

Beim Vergleich synthetischer und natürlicher Huminsäuren ergab sich vielfach ein ähnliches Verhalten, aber auch mancher Unterschied. Ähnlich verhalten sich insbesondere Phenolhuminsäuren und natürliche Huminsäuren, von ihnen weichen die Kohlenhydrathuminsäuren in mancher Hinsicht ab. Die letzteren zeigen im Gegensatz zu den beiden ersteren keine Reaktion auf chinoide Gruppen mit Phenylhydrazin-Carbonat, auch haben sie prozentuell einen höheren Wasserstoffgehalt. Phenolhuminsäure und natürliche Huminsäure geben mit konzentrierter Salpetersäure sogenannte Seminitrohuminsäuren, mit verdünnter Salpetersäure neben anderen Abbauprodukten Oxynitrohuminsäure. Die beiden Huminsäuren verhalten sich auch bei der Chlorierung ähnlich. Mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht etwas Chloranil. Bei der Druckerhitzung lieferten von den Huminsäuren nur die Huminsäure aus Kohlenhydraten Furancarbonsäuren. Interessant ist das Verhalten der Huminsäuren gegen Ammoniak; letzteres wird gebunden, und die mit Ammoniak behandelten Präparate geben bei der Destillation mit Kali nur mehr einen Teil des aufgenommenen Stickstoffes wieder ab.

Wichtig wäre es, wenn man sich bei Vergleichen zwischen Huminsäurepräparaten auf quantitative Angaben beziehen könnte. Zu diesem Behufe wurde in einer noch nicht publizierten Untersuchung mit H. LEOPOLD das Verhalten bei der Methylierung, das Verhalten gegen Ammoniak, verschiedene Kombinationen dieser beiden Umsetzungen, das Verhalten gegen Thionylchlorid, endlich das Verhalten gegen Brom quantitativ verfolgt. Untersucht wurden acidum huminicum MERCK, Huminsäure aus Hydrochinon und Huminsäure aus Stärke. Die zwei ersteren Präparate zeigten sich bei manchen Umsetzungen einander ähnlich, bei anderen wieder nicht, quantitative Übereinstimmung ergab sich jedoch in keinem Falle. Bei der Bestimmung des Bromverbrauches nach Mc ILHINEY<sup>2)</sup> wurde festgestellt, daß keine Addition, sondern ausschließlich Substitution erfolgt war, wobei MERCK'S Huminsäure 26,33, Phenolhuminsäure 22,80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br verbraucht hatte.

Von der Konstitution seiner Huminsäuren macht sich W. ELLER<sup>3)</sup> die Vorstellung, daß sie nach dem Schema entstanden seien:

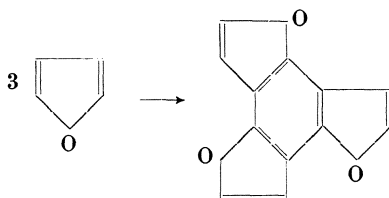


Er gibt auch Anhaltspunkte dafür, daß bei der Entstehung der Phenolhuminsäuren Benzolkerne unter Bildung von Diphenylderivaten miteinander verkettet wurden. MARCUSSON<sup>4)</sup> ist der Ansicht, daß die Hu-

<sup>1)</sup> Abh. Kohle 6, 196 (1924).    <sup>2)</sup> Vgl. HOUBEN-WEYL I, 209.

<sup>3)</sup> A. 431, 140 (1923).    <sup>4)</sup> Z. Ang. 37, 917 (1924).

malsäure ein Abbauprodukt von Oxycellulose und eine Vorstufe der Huminsäuren sei. Er tritt für eine Furanstruktur der Huminsäuren ein; JONAS<sup>1)</sup>, der ähnliche Gedanken ausdrückte, findet ältere Annahmen von MARCUSSEN zu einfach. Bei der Bildung von Huminsäure aus Furan durch Einwirkung von Luftsauerstoff in Gegenwart von verdünnter Lauge denkt MARCUSSEN<sup>2)</sup> an die Möglichkeit folgender Kombinationen:



Damit wäre ein Gebilde gegeben, welches gleichzeitig aromatischen und heterocyklischen Charakter trägt. Derartige Annahmen sind auch sonst von verschiedenen Forschern ausgesprochen worden. Insbesondere für Präparate, die unter Beteiligung von Eiweiß zustande kommen, ist eine solche kombinierte Auffassung sehr plausibel. Eine Kombination benzoider Ringsysteme und heterocyklischer Ringe ist weiters auch für verschiedene schlecht definierte Kohlehumine angenommen worden. Bei der Oxydation von Phenolen im wasserfreien Lösungsmittel fand P. STAMBERGER<sup>3)</sup> Verhältnisse, unter denen nach Lage der Dinge eine Abspaltung von Wasserstoff unter Kernverknüpfung sowie gleichzeitig eine Abspaltung von Wasser unter Bildung von Brückensauerstoff die einzige Reaktionsmöglichkeit darstellte. Auf diese und auch noch andere Tatsachen läßt sich in der Tat die Vorstellung stützen, daß in den Huminsäuren aromatische und heterocyklische Ringsysteme miteinander verknüpft seien<sup>4)</sup>.

Daß man aus verschiedenen Ligninpräparaten huminsäureähnliche Produkte gewinnen kann, wurde bereits mehrfach erwähnt. Bei der Autoxydation, bei der Kalischmelze und ähnlichen Bewirkungen entstehen aus den Ligninen dunkle, amorphe Produkte, welche in Alkali löslich und ärmer an Methoxyl sind als die Ausgangspräparate. Trotz dieses geringeren Gehaltes an Methoxyl enthalten sie doch auch weniger methylierbares Hydroxyl als die Ligninpräparate; während man letztere leicht auf etwa 25% Methoxyl bringen kann, lassen sich Huminsäuren verschiedener Herkunft nur bis zu etwa 7% Methoxyl aufmethylieren. Auch liegt das Molekulargewicht der Lignine bei 7—800, das Molekulargewicht der Huminsäuren um 1400. Es fragt sich demnach erstens, durch welche Prozesse die Huminsäuren mit den Ligninen verknüpft sind, und zweitens, ob die natürlichen Huminsäuren ausschließlich aus

<sup>1)</sup> Z. Ang. 34, 289 (1921).

<sup>2)</sup> B. 58, 869 (1925).

<sup>3)</sup> HÖNIG-Festschrift S. 108.

<sup>4)</sup> HÖNIG-Festschrift S. 104.



Lignin entstehen können. In ersterer Hinsicht wird man wohl vor allem an die Bildung heterocyklischer Ringe unter Abspaltung von Wasserstoff und von Wasser denken müssen, etwa so, wie dies für die Versuche von P. STAMBERGER angenommen wurde. Ferner scheint es, daß in der Natur das Lignin nicht das einzige Ausgangsmaterial für die Bildung der Huminsäuren darstellt. MARCUSSENS<sup>1)</sup> Resultate bei Sphagnumtorf deuten darauf hin.

Die natürlichen Bedingungen der Huminsäurebildung in ihrem weiteren Verlaufe sind übrigens vor allem durch das Fehlen oder mangelhafte Vorhandensein von Sauerstoff gekennzeichnet. Es verdient Erwähnung, daß CONRAD und GUTHZEIT<sup>2)</sup> auch im luftleeren Raum aus Zucker Huminsäuren erhielten. Interessant ist auch, daß Huminsäurepräparate, welche dem Lichte ausgesetzt sind, im Laufe längerer Zeit ausbleichen. Mangel an Licht und Luft, sowie Entziehung von Wasserstoff und Wasser aus irgendwelchen gegebenen Materialien sind die Umstände, mit denen jede Theorie der Huminsäuren wird rechnen müssen<sup>3)</sup>.

Die Huminsäuren mußten hier etwas eingehender behandelt werden, da seit dem Erscheinen von S. ODÉNS vortrefflicher Monographie außerordentlich wichtiges neues Material bekannt geworden ist, welches dort keine Berücksichtigung finden konnte. Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Im Laboratorium kann man huminsäureähnliche Stoffe aus den verschiedensten Ausgangsmaterialien darstellen, so aus Eiweiß, Kohlenhydraten, Phenolen, endlich auch aus Ligninpräparaten. Die in der Natur vorgefundenen Huminsäuren sind in mancher Hinsicht den Phenolhuminsäuren sowie den Huminsäuren aus Ligninpräparaten ähnlich. Eine bestimmtere Aussage zu machen ist schwer, da das einzelne Huminsäurepräparat derzeit keine genügend scharfe zahlenmäßige Charakteristik zuläßt. Man kann daher sehr wohl daran denken, daß die natürlichen Huminsäuren aus Lignin entstanden sind, allein die Möglichkeit der Beteiligung auch anderer Urstoffe läßt sich keinesfalls ausschließen. Faßt man insbesondere die Bausteine der pflanzlichen Zellwände ins Auge, so ist freilich unverkennbar, daß sich unter den natürlichen Bedingungen biologischer Prozesse Huminsubstanzen aus Lignin am leichtesten, am schnellsten und in größter Menge bilden können. Denn der Angriff der meisten biologischen Prozesse verwandelt die Ligninkomponente alsbald und unmittelbar, sowie ohne wesentliche Massenverringerung, in derartige Stoffe; dagegen ist die Cellulose bestenfalls weit schwerer über Zwischenstadien (Oxycellulose?), und endlich nicht ohne erhebliche Mengeneinbuße in Huminsäuren zu verwandeln. Für den weiteren Verlauf des Umwandlungsprozesses der Huminsäuren gelten späterhin andere Bedingungen als für die Anfangsstadien. Neben den

<sup>1)</sup> Z. Ang. 38, 339 (1925).    <sup>2)</sup> B. 19, 2844 (1886).

<sup>3)</sup> HÖNIG-Festschrift S. 104.

allmählich wirksam werdenden geologischen Faktoren sind dann zunächst besonders der Mangel an Luft und Licht von Einfluß. In dieser Hinsicht ist von Interesse, daß Huminsäurepräparate unter dem Einfluß des Lichtes oftmals merkwürdig ausbleichen können. Hier ist auch eine der vielen anregenden Beobachtungen von E. O. v. LIPPMANN<sup>1)</sup> zu erwähnen: ein aus einem alten Baumstumpf herausgeholtes samt schwarzes Pulver veränderte sich beim Liegen in der Mittagssonne spontan, wobei erhebliche Mengen von Mellithsäure sich bildeten.

Die letztere Beobachtung erinnert an die Ergebnisse der Druckoxydation von Lignin und Huminsäuren. Was speziell die Verknüpfung der Huminsäuren mit dem Lignin betrifft, so müßten bei genauerer Einsicht in die Konstitution und die Entstehungsgeschichte der Huminsäuren vor allem die zwischen beiden bestehenden Unterschiede, besonders das etwa doppelt so hohe Molekulargewicht sowie die auf etwa ein Viertel verringerte Gesamthydroxylzahl der Huminsäuren ihre Aufklärung finden. Hierbei kann man an das Auftreten heterocyclischer Komplexe denken.

Wie sich die weitere Umwandlung von Humin zu Kohle vollzieht, ist noch sehr aufklärungsbedürftig; daß sie sich vollzogen hat, wird aber wohl ganz allgemein angenommen. Es sei daher auf diese Dinge auch nicht näher eingegangen. Dagegen seien hier Versuche besprochen, durch welche der natürliche Inkohlungsprozeß künstlich im Laboratorium nachgeahmt werden soll. In einer interessanten Untersuchung hat F. BERGIUS<sup>2)</sup> unter Anwendung hoher Drucke eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle im Laboratorium erzielen wollen. Durch Erhitzen von Torf und Cellulose mit Wasser im Autoklaven erhielt er kohleähnliche Produkte. Anknüpfend an diese Untersuchungen haben sich kürzlich H. TROPSCH und A. VON PHILIPPOVITCH<sup>3)</sup> mit der Sache beschäftigt. Daß viele organische Substanzen, besonders kompliziertere, sich bei höherer Temperatur unter Hinterlassung kohleähnlicher Rückstände zersetzen, ist ja bekannt. Die genannten Autoren fanden nun beim Vergleich der künstlichen Inkohlung von Cellulose, Lignin und Holz in Gegenwart von Wasser, daß neben wasserunlöslichen Inkohlungsprodukten auch erhebliche Mengen von wasserlöslichen Abbauprodukten sowie flüchtigen sauren und neutralen Verbindungen auftreten. Die Ausbeute an festen Inkohlungsprodukten hängt in hohem Maße von dem Material ab, aus dem der Autoklav besteht, und wird auch durch Zusatz von Salzen zum Wasser beeinflusst. Als je 5 g Cellulose, Lignin und Holz mit je 100 g Wasser

---

<sup>1)</sup> B. 54, 3111 (1921).

<sup>2)</sup> Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle, Halle a. S. 1913.

<sup>3)</sup> Abh. Kohle 7, 84 (1925).

in einem kupfernen Autoklaven erhitzt wurden, ergaben sich die Resultate der nachfolgenden Tabelle.

Tabelle 85.

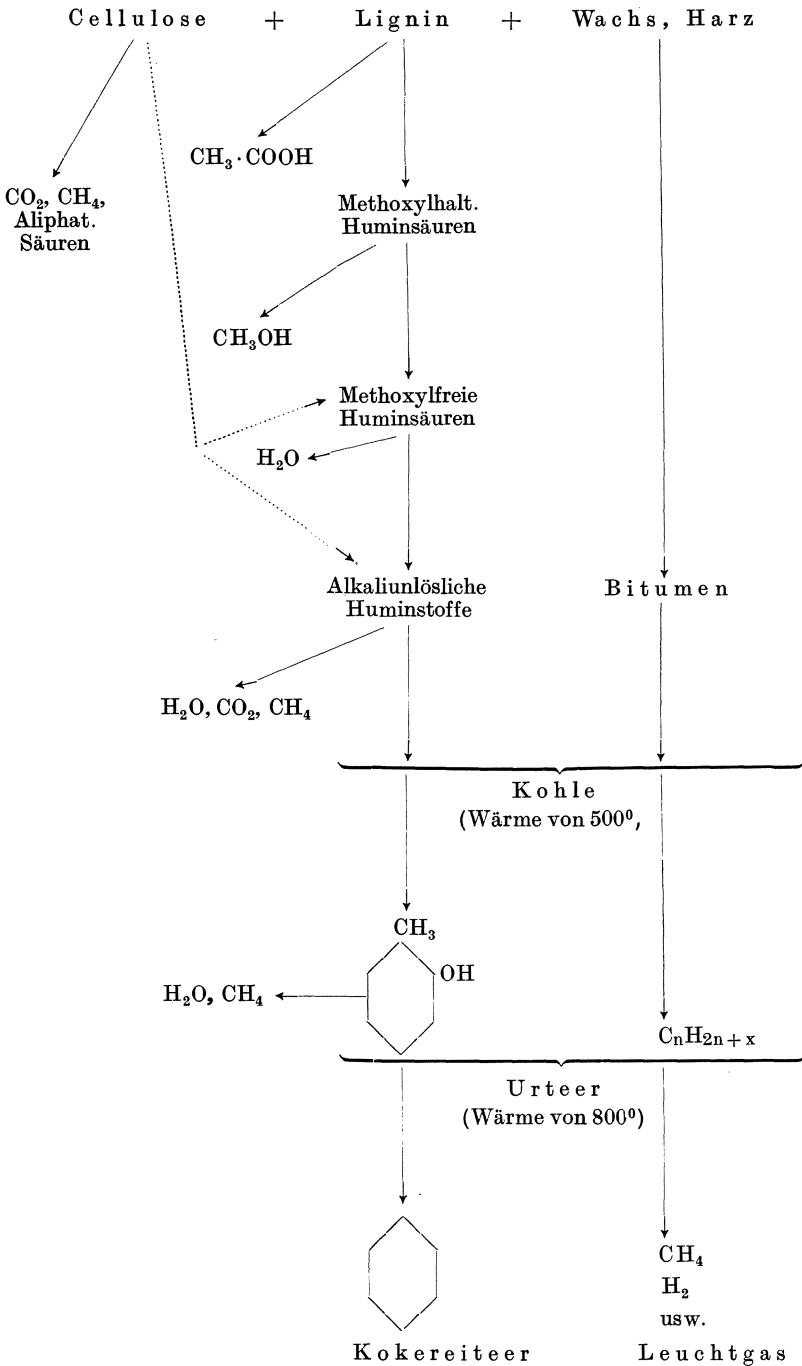
Material	Temperatur °	Inkohlungs- produkt %	Nichtfl. wasserl. Produkt %	Äther- extrakt %	Gasmenge cm <sup>3</sup>
Cellulose .	250	27,4	15,7	4,3	300
Holz . . .	250	39,6	12,2	—	310
Lignin . . .	250	77,7	—	2,4	—
Cellulose .	300	24,8	9,4	9,5	740
Lignin . . .	300	63,2	6,3	5	240

Auch bei vielen anderen Versuchen wurden aus Cellulose nur etwa 30% an Inkohlungsprodukten erhalten, dagegen auch reichliche Gas-mengen sowie erhebliche Mengen wasserlöslicher Produkte. Aus dem Lignin entstanden dagegen weit größere Mengen kohligen Rückstandes, verhältnismäßig weniger Gas und sehr wenig wasserlösliche Produkte. Holz stand zwischen beiden in der Mitte.

Bedenkt man, daß die Cellulose von Haus aus weit höher oxydiert ist als das Lignin, so erscheinen diese Resultate selbstverständlich.

Die Autoren äußern sich auch zu der Annahme, „daß die Entstehung der Kohlen in der Natur einen ähnlichen Vorgang wie die künstliche Inkohlung im Laboratorium darstellt. Ohne auf die Frage einzugehen, aus welchen Stoffen der Pflanze die Kohlen entstanden sind, kann man sagen, daß eine gewissermaßen physikalisch-chemische Bildung der als erstes Veränderungsprodukt des pflanzlichen Materials zu betrachtenden Huminsäuren heute nicht mehr angenommen werden kann. Außer Temperatur, Druck und Zeit müssen auch noch andere Faktoren, vor allem biologische Prozesse, eine Rolle gespielt haben“.

Es ist bereits erwähnt worden, daß die älteren Theoretiker die Kohlenstoffsubstanz ganz vorzüglich von der Cellulose herleiten; und die eben erwähnten Versuche von BERGIUS sind offenbar von dieser Betrachtungsweise beeinflußt. Durch die Arbeiten des Institutes von F. FISCHER wissen wir nun aber, daß dem Lignin ein bedeutender Anteil an der Kohlenbildung zukommen muß. Dagegen tritt der Anteil der Cellulose infolge der natürlichen biologischen Prozesse, die den Anfang der meisten Kohlebildungen bedeuten, zurück. Dies gilt in erster Linie für die Entstehung der Humuskohle. Für Sapropelkohle kommen von vornherein auch andere Urstoffe in Betracht. Auch für die Entstehungsgeschichte der Lignite ist die Ligninhypothese der Kohle etwas einzuschränken, indem diese — Braunkohlen, welche ihre Entstehung einer Art Mumifizierungsprozess des Holzes verdanken — nachweislich unter Beteiligung der Cellulose sich gebildet haben.



Die heutigen Vertreter der älteren Theorie sind wohl allgemein der Ansicht, daß außer der Cellulose auch das Lignin an der Kohlebildung beteiligt sei. In Hinkunft wird man sich vermutlich dahin einigen, daß außer dem Lignin wohl auch die Cellulose unter Umständen an der Kohlebildung mitgewirkt hat. Der bedeutenden Leistung von F. FISCHER und H. SCHRADER ist es jedenfalls zu danken, daß wir über den Zusammenhang des ursprünglichen Pflanzenmaterials mit der Kohlebildung, insbesondere aber über die Schicksale der Ligninsubstanz bei diesem wichtigen Vorgange ein gutes Bild haben. Hierüber sowie auch über die weiteren Schicksale der Ligninsubstanz bei der technischen Verarbeitung der Kohle haben FISCHER und SCHRADER das vorstehende anschauliche Schema aufgestellt. Dieses Schema gestattet es, „den Weg zu überblicken, den abgestorbene pflanzliche Substanzen im Laufe von Jahrtausenden in der Natur bei ihrer Vermoderung und Inkohlung und nach her als Kohle bei ihrer technischen Verwendung durchschreiten“. Das Schema der Autoren ist hier nur durch die Einfügung punktierter Pfeile geändert worden, welche die Mitbeteiligung der Cellulose möglich erscheinen lassen sollen.

## XI. Theorien über Lignin.

### 1. Allgemeine Bemerkungen.

Die Tatsachen, welche bei der Erforschung des Lignins festgestellt worden sind, haben in den ersten 10 Kapiteln des Buches ihre Darstellung und Erörterung gefunden.

Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse ist das Lignin ein wichtiger und eigentümlicher Baustein pflanzlicher Membranen, welche durch Anwesenheit eben dieses Bausteines den Charakter verholzter Membranen annehmen. Man kann Lignin durch verschiedene Reaktionen in seinem natürlichen Vorkommen erkennen. Der diagnostische Wert der „Ligninreaktionen“ ist auch durch die Kritik dieser Reaktionen, welche im übrigen nicht ganz unfruchtbar war, unberührt geblieben. Man kann das natürlich vorkommende, „genuine“ Lignin in Form verschiedener Ligninpräparate isolieren; und diese Präparate haben das Material zu ausgedehnten wissenschaftlichen Untersuchungen geliefert.

Es ergab sich, daß keine einzige der Isolierungsformen des Lignins mit dem genuinen Lignin vollkommen übereinstimmt. Dies zeigt, daß das genuine Lignin ein verhältnismäßig leicht veränderlicher Stoff ist. Infolge dieses Umstandes mußte sich die chemische Forschung aber auch notgedrungen in zahlreiche Einzeluntersuchungen der verschiedensten Ligninpräparate verzweigen. Als erstes Ergebnis dieser Untersuchungen konnte die Eigenart des Lignins gegenüber den anderen Wandbausteinen

schärfer abgegrenzt werden, indem Lignin als methoxyhaltiger, kohlenstoffreicher Körper erkannt wurde, welcher sich unter den üblichen Bedingungen der Kohlehydrathydrolyse durch besondere Widerstandskraft auszeichnet, andererseits aber unter den Bedingungen der Sulfitkochung leicht lösliche Sulfonsäuren bildet. Weiters ließ sich das Resultat ableiten, daß die aus ein und derselben Pflanze erhältlichen Ligninpräparate sowohl untereinander als auch mit dem genuinen Lignin nahe verwandt sind. Die analytischen Daten für die einzelnen Ligninpräparate sowie die indirekte Berechnung für das genuine Lignin gestatteten eine Charakteristik aller dieser Substanzen als stark ungesättigter, cyklischer Stoffe. Die Konstitutionserforschung ergab weiterhin, daß am Aufbau der verschiedensten Ligninpräparate partiell methylierte Phenolkomplexe beteiligt sind. Der Sauerstoffgehalt der Ligninpräparate ist jedoch nicht völlig durch die Phenolhydroxylye gedeckt, und neben ihm ist wohl auch Carbonylsauerstoff, vielleicht auch Brücken-, Carboxyl- oder Laktonsauerstoff anwesend. Die Möglichkeit einer Keto-Enolautomerie wurde gestreift.

Auf die Anwesenheit aromatischer Komplexe im Lignin weisen auch die Erfahrungen beim Abbau hin. Alles spricht dafür, daß man es in diesen Komplexen mit 1, 3, 4-substituierten Phenolkörpern, etwa nach Art des Vanillins, um den bekanntesten Vertreter solcher Phenole zu nennen, zu tun hat. Neben solchen Komplexen dürfte auch Zucker am Aufbau des Lignins irgendwie beteiligt sein. Dagegen scheint hydroaromatischen Komplexen weniger, Furankomplexen noch weniger Anteil zuzukommen.

Alle diese Ermittlungen konnten ganz unabhängig von der Frage getroffen werden, ob das genuine Lignin und ob die einzelnen Ligninpräparate einheitliche Stoffe oder Gemenge wären. Liegen Gemenge vor, so müssen die ermittelten Tatsachen eben wesentliche Teile des jeweiligen Gemenges betreffen. Auch können diese Gemenge aus einander sehr ähnlichen, nur in einzelnen Gruppen verschiedenen Substanzen bestehen.

Beim Vergleich der Lignine aus verschiedenen Pflanzen ergaben sich gleichfalls gemeinsame Züge. Es besteht die Möglichkeit, daß den verschiedensten Pflanzen ein und derselbe Stammkörper phenolischen Charakters zugrunde liegt, der vor allem in seinem Methoxylgehalte Variationen gestattet.

Als amorphe kolloide Substanz von erheblichem Molekulargewichte kann jedoch das Lignin mit den Mitteln der klassischen organischen Chemie allein nicht erschöpfend erforscht werden. Es muß vielmehr als Gebilde des Lebensprozesses mit den Mitteln verschiedener Wissenschaften in seinem Entstehen, seinem Beharren und seinem Vergehen betrachtet werden.

Die entwicklungsgeschichtliche Betrachtung ergab das Auftreten des Lignins als charakteristisch für den wichtigsten Anpassungsprozeß, den die Pflanzenwelt im Laufe ihrer Entwicklung mitgemacht hat. Diese phylogenetische Bedeutung der Ligninbildung für die Besitzergreifung des Landes durch die Pflanze spiegelte sich auch in den ontogenetischen Verhältnissen wieder. Sowohl phylogenetisch als auch ontogenetisch führt, wie in diesem Buche aufgedeckt wurde, der Weg von der ursprünglichen Zellwand aus reiner Cellulose über das Zwischenstadium einer pektinhaltigen Membran schließlich zur verholzten Zellwand.

Entwicklungsmechanisch ergab sich sodann die ursprüngliche Zellwand als Schauplatz, die ursprüngliche Pektinsubstanz der Mittellamelle als mitbeteiligter Stoff der Ligninbildung. Die bewirkenden Kräfte des Verholzungsprozesses, durch welchen in die Zellwand ein methoxyhaltiger, kohlenstoffreicher, sauerstoffarmer, isotroper Körper eingelagert wird, wurden jedoch im vorliegenden Buche im Lebensprozesse selbst gesucht. Es ergab sich, daß in den der Verholzung anheimfallenden Geweben zunächst durch mechanische Kräfte das Wachstum der einzelnen Zellen gehemmt wird, daß es weiterhin zur Plasmolyse und zum Absterben des Protoplasmas kommt und daß die Tätigkeit der auch bei und nach dem Absterben des Zellinhaltes weiter wirksamen Atmungsfermente die Zellwand unter den eigentümlichen Bedingungen des sich ausbildenden mechanischen Systems völlig verholzen läßt.

In diesen letzteren Darlegungen treten wohl schon die Elemente einer Theorie zutage. Betrachtet man jedoch das Bild, das uns die Tatsachen selbst ohne ideelle Verknüpfung geben, so erweist es sich als ungemein lückenhaft und dunkel. So wissen wir wohl manches über die isolierten Ligninpräparate, aber wenig über das genuine Lignin. Wir wissen manches über Abbauprodukte der Ligninpräparate, aber wenig über den Hauptteil ihrer Moleküle. Wir wissen manches über bestimmte funktionelle Gruppen im Lignin, sehr wenig aber wiederum über andere. Wir wissen bei den meisten Ligninpräparaten kaum, ob sie einheitlich sind oder nicht, wir können die gleiche Frage auch beim genuine Lignin nicht sicher beantworten, und wir sind auch über die Gleichheit oder Verschiedenheit der Lignine aus verschiedenen Pflanzen nur sehr mangelhaft unterrichtet. Entwicklungsgeschichtlich können wir uns nach den Darlegungen dieses Buches wohl ein gutes Bild vom Entstehen des Lignins machen, allein entwicklungsmechanisch sind auch hier wiederum die Lücken und die Fragezeichen unverkennbar.

Das Unbefriedigende lückenhafter Tatsachen durch eine gedankliche Konstruktion aufzulösen, entspricht einem tiefen menschlichen Bedürfnis. Die große Bedeutung des Lignins in der Natur bildet dann noch einen besonderen Anreiz, mangelhafte Kenntnisse durch ein Netz von Gedanken zu einem widerspruchlosen Bilde zusammenzufügen.

Angesichts der Lückenhaftigkeit der Tatsachen hat hier die Spekulation ein weites Feld; und in der Tat ist die Zahl der Theorien über Lignin ungemein beträchtlich.

Erwägt man die verschiedenartigsten theoretischen Möglichkeiten, so können folgende vier Beziehungen zum Gegenstand der Spekulation gemacht werden.

1. Die Beziehung des Lignins zum System der organischen Chemie, oder mit anderen Worten, seine Konstitution („Konstitutionsproblem“).

2. Die Beziehung des Lignins zu den Bausteinen der Zellwand, oder mit anderen Worten, die Art seiner Verfestigung in der Wand („Verknüpfungproblem“).

3. Die Beziehung des Lignins zum Lebensprozeß, oder mit anderen Worten, Ursache und Mechanismus seiner Entstehung („Entstehungsproblem“).

4. Die Beziehung zwischen Umfang und Inhalt des Ligninbegriffes, oder mit anderen Worten die Frage, ob es nur ein einziges Lignin gibt oder deren mehrere („Identitätsproblem“).

## 2. Das Konstitutionsproblem.

Betrachtet man das Lignin zunächst durchaus vom Standpunkt der organischen Chemie als ein gegebenes Präparat, welches systematisch an eine bestimmte Stelle einzuordnen wäre, so ergeben sich unter Berücksichtigung des bisher Erforschten nach den Mitteln der formalen Logik nachstehende Möglichkeiten:

I. Das Lignin ist ein Gemenge.

a) Es ist ein Gemenge der verschiedenartigsten Substanzen.

b) Es ist ein Gemenge von gleichartigen, einander ähnlichen Substanzen.

II. Das Lignin ist eine chemische Verbindung.

a) Es gehört in die aliphatische Reihe.

b) Es gehört in die homocyclische Reihe.

c) Es gehört in die heterocyclische Reihe.

d) Es gehört zwei oder allen drei Reihen gleichzeitig an.

Die Durchsicht der Literatur fördert nun die Tatsache zutage, daß sämtliche logisch gegebenen Möglichkeiten ihre Vertreter haben. Angesichts des lückenhaften, manchmal auch scheinbar widerspruchsvollen Tatsachenmaterials läßt sich ja wirklich für jede Möglichkeit der formalen Logik irgendetwas ins Feld führen. Ob unter diesen Umständen eine besondere Hartnäckigkeit und eine besondere Weitschweifigkeit in der Darlegung theoretischer Meinungen gerade am Platze sei, bleibe dahingestellt.

Als ein Gemenge der verschiedenartigsten Substanzen konnte man die sogenannte inkrustierende Substanz der älteren Autoren wohl mit



Recht ansehen. Die Erfahrungen, daß in der verholzten Membran ein Gebilde des Lebensprozesses vorliegt, daß ferner diese Membran bei verschiedenen chemischen Eingriffen in verschiedener Weise zerlegt werden kann und daß endlich Zellmembranen verschiedenen Ursprungs sich recht verschieden verhalten, sprechen zugunsten einer solchen Auffassung; und wenn man überhaupt zwischen Inkrusten und Lignin keinen Unterschied macht, sondern vielmehr Inkrusten und Lignin einander gleichsetzt, so läßt sich, rein formell betrachtet, kein wesentlicher Einwand gegen die Auffassung erheben, daß das Lignin ein Gemenge verschiedenartiger Substanzen sei. Allein schon wenn man im Gegensatz zum Begriff der Inkrusten, der einen so schwankenden chemischen Inhalt hat, an die chemisch scharf definierte Cellulose denkt, so wird das Unchemische und rein Vorläufige eines derartigen Ligninbegriffes klar. Und wenn man an Stelle der Cellulose die Rohfaser eines speziellen Aufschlußverfahrens etwa als Skelettsubstanz den Inkrusten gegenüberstellt, so kann eine solche Einteilung chemisch eben in gar keinem Punkte mehr genügen. Aber ebenso wie den Skelettsubstanzen oder Rohfasern der verschiedensten Pflanzen die chemisch wohldefinierte Cellulose zugrunde liegt, so gestatten heute auch schon die Inkrusten eine brauchbare chemische Differenzierung. Unter ihnen können beispielsweise die Pentosane durch ihre Elementarzusammensetzung, ihr Verhalten bei der Hydrolyse, ihren mangelnden Gehalt an Methoxyl, um nur einiges zu nennen, sehr wohl von dem kohlenstoffreicheren, schwer hydrolysierbaren, methoxyhaltigen Lignin unterschieden werden. Demnach ist es nicht nur eine Frage willkürlichen Sprachgebrauches, was man unter Lignin zu verstehen hat. Nur unter Verzicht auf die Ergebnisse der organisch-chemischen Forschung der letzten Jahre kann man heute Lignin und Inkrusten einander gleichsetzen und so zu einem Begriff kommen, der allerdings disparate Dinge umfaßt.

Es ist auch möglich, daß Lignin einen Sammelbegriff für ein Gemenge gleichartiger, einander ähnlicher Substanzen darstellt, etwa in der Art, wie dies für die natürlich vorkommenden Fette oder Eiweißkörper zutrifft. Zugunsten dieser Auffassung läßt sich mancherlei ins Feld führen. Vor allem hat man in einigen Fällen, — und es ist vorauszusehen, daß dergleichen auch in anderen Fällen möglich sein wird, — bei der Analyse einer Pflanze in verschiedenen Altersstufen verschiedene Methylierungsgrade des vorhandenen Lignins nachweisen können. Ferner konnte man verschiedene Ligninpräparate der Literatur mit verschiedenen Mitteln — fraktionierte Zerlegung, Naphthylaminfallung — in einzelne Komponenten sondern. Auch die Ergebnisse der fraktionierten Extraktion des genuinen Lignins lassen sich vielleicht für eine solche Auffassung verwerten. Allerdings kann man die Fraktionsunterschiede bei den Ligninsulfonsäuren auch in anderer Weise deuten. Und auch der Umstand,

daß die einzelnen Fraktionen der Ligninsäure aus Flachs keine analytischen Unterschiede aufweisen, ist zu beachten. Übrigens betonen alle Vertreter dieser Auffassung die große Ähnlichkeit der einzelnen Komponenten des angenommenen Gemenges „Lignin“, deren Unterschiede nur durch Unterschiede in einzelnen Gruppen bedingt wären.

Insoferne die Komponenten des Gemenges Lignin miteinander enge verwandt sind, würden sie alle in ein und dieselbe Gruppe des organischen Systems gehören. Für die Besprechung der in dieser Richtung geäußerten Vermutungen ist es gleichgültig, ob man das Lignin als ein derartiges Gemenge oder als einheitlich ansieht. Von Interesse ist vor allem die Frage nach der speziellen Stelle, die man dem Lignin im organischen System zuweist.

Viele Autoren wollen im Lignin eine Art Kohlenhydratabkömmling erblicken. Für diese Auffassung sprechen mehrere Umstände, so vor allem das enge Beisammensein des Lignins mit den Kohlenhydraten der Zellwand, der in diesem Buche dargelegte phylogenetische und ontogenetische Zusammenhang, endlich der Umstand, daß verschiedentlich beim Abbau von Ligninpräparaten Zucker erhalten wurden. Im Sinne der Auffassung, daß das Lignin mit den Kohlenhydraten verwandt sei, haben auch WILLSTÄTTER und KALB ihre Resultate bei der Reduktion von Lignin mit Jodwasserstoffsäure gedeutet; daß Lignin und Kohlenhydrate sich hierbei gleichartig verhalten, spreche für einen nahen konstitutionellen Zusammenhang dieser Stoffe. Auch Erfahrungen beim Phenolaufschluß wurden im Sinne der Kohlenhydratauffassung des Lignins gedeutet. Kohlenhydrate, auch Cellulose, geben unter geeigneten Bedingungen mit Phenol und Säure Produkte, die dem Phenollignin sehr ähnlich sein sollen. Daraus wurde geschlossen, daß die Ligninstoffe ganz oder zum wesentlichen Teil aus Kohlenhydraten bestehen<sup>1)</sup>.

Im einzelnen wurde angenommen, daß das Lignin durch natürliche Methylierung von Cellulose entstehe und ein Gemenge verschieden hoch methylierter Cellulosen darstelle<sup>2)</sup>. Nach E. SCHMIDT bestünde das Lignin zu 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aus Kohlenhydraten. Eine Diskussion der letzteren Auffassung ist nur nach vorheriger Einigung über die Begriffe möglich. SCHULZE und SCHMIDT fassen das Lignin einfach als Summe der inkrustierenden Substanzen auf. Da man aber den Ligninbegriff in der hier begründeten Weise einschränken muß, ist obige Zahl sicherlich nicht richtig.

Zur Einleitung der kritischen Betrachtung seien zunächst Bemerkungen von FELLEBERG<sup>3)</sup> über die Meinungen von KÖNIG und RUMP erwähnt. FELLEBERGS Bemerkungen treffen aber alle Kohlenhydrat-

<sup>1)</sup> E. LEGELER, Cell. 4, 61 (1923).

<sup>2)</sup> J. KÖNIG und E. RUMP, l. c.

<sup>3)</sup> Bio. Z. 85, 45 (1918).

auffassungen überhaupt. FELLEBERG weist nämlich darauf hin, daß die Auffassung von KÖNIG und RUMP mit den von ihnen selbst festgestellten Tatsachen im Widerspruch steht. Insbesondere sind die Analysendaten ihrer Ligninpräparate („gefärbte Ortholignine“) mit ihrer Annahme unvereinbar. Ihre Kohlenstoffwerte sind ganz bedeutend höher, dagegen ihre Methoxylwerte im allgemeinen bedeutend niedriger, als ihrer Theorie entspricht. Während eine vierfach methoxylierte Cellulose 55% Kohlenstoff und 56,8% Methoxyl verlangen würde, finden sie im Mittel 68,7% Kohlenstoff und viel weniger Methoxyl. Diese Kritik kann heute, nachdem man methylierte Cellulosen kennt, dahin ergänzt werden, daß auch im chemischen Verhalten keinerlei Verwandtschaft zwischen Lignin und methylierten Cellulosen festzustellen ist. In der Tat läßt das gesamte Analysenmaterial der Literatur den Schluß nicht zu, daß die Ligninkomponente der Membran zu einem wesentlichen Teile aus Kohlenhydraten im üblichen Sinne bestehe. Auch die Erfahrungen beim Aufschluß von Pflanzenmaterial und beim Abbau der Ligninpräparate, ferner die umfangreichen Untersuchungen von F. FISCHER und seinen Mitarbeitern über die Unterschiede zwischen Cellulose und Lignin, endlich das deutlich verschiedene biologische Verhalten von Lignin und Kohlenhydraten drängen zu der Annahme, daß Kohlenhydrate, wenigstens bei Festhaltung des gegenwärtigen Kohlenhydratbegriffes der chemischen Systematik, in irgendwie erheblichem Betrage am Aufbau des Lignins nicht teilhaben können.

Diese Aussage ist vor allem für die systematische Behandlung festzuhalten. Mag das Lignin nun genetisch von Kohlenhydraten abzuleiten sein oder nicht, jedenfalls zeigt es in systematischer Hinsicht den Charakter ungesättigter cyclischer Verbindungen. Insbesondere wird vielfach die Annahme vertreten, das Lignin sei ein aromatischer Körper.

Der älteste Vertreter der Auffassung, daß wir es im Lignin mit einer Verbindung von aromatischer Struktur zu tun haben, ist P. KLASON. KLASON hat im Laufe der Jahre auch verschiedene Strukturformeln für das Lignin vorgeschlagen. Nach seiner ursprünglichen Ansicht dürfte Lignin im wesentlichen ein Kondensationsprodukt von Coniferyl- und Oxyconiferylalkohol sein, worin die Nebengruppen wahrscheinlich die Stellungen 1, 3, 4 und 5 haben. Um den Zusammenhang zwischen Lignin und Coniferylalkohol ins Helle zu rücken, weist KLASON<sup>1)</sup> auf folgende Punkte hin:

1. Ein polymerer Coniferylalkohol konnte direkt aus dem Holz extrahiert werden.

2. Auch Vanillin konnte daraus erhalten werden. Die Phenole des Nadelholzteers stehen diesem Stoff sämtlich nahe.

---

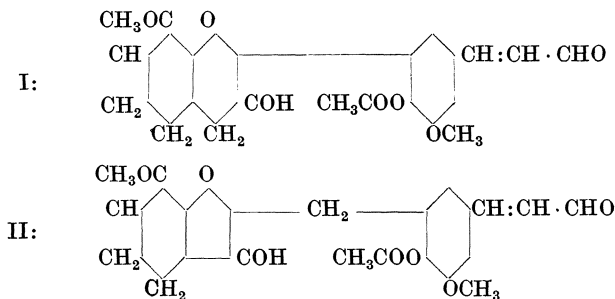
<sup>1)</sup> Beiträge, S. 40.

3. Die prozentische Zusammensetzung widerstreitet der Annahme nicht, und auch der Methoxygehalt stimmt mit ihr.

4. Lignin und Coniferylalkohol verhalten sich sowohl gegen schweflige Säure wie auch gegen Mineralsäuren völlig analog. Das eigentümliche Verhalten gegen schweflige Säure erklärt den Mechanismus der Sulfifikation, durch Mineralsäuren werden beide verharzt.

5. Die zur Zimtsäuregruppe und zur Protocatechugruppe gehörigen Stoffe sind im Pflanzenreich allgemein verbreitet.

Die ursprüngliche Begründung der Theorie ist offenbar recht mager, die Theorie selbst aber unverkennbar genial. Im weiteren Verlaufe seiner Spekulationen hat KLASON auch verschiedene andere Einzelbausteine von ähnlichem Charakter wie Coniferylalkohol zur Aufstellung von Strukturformeln des Lignins verwendet. Hierzu war er wohl auch mit Rücksicht auf seine Annahme genötigt, daß das Fichtenlignin nicht einheitlich sei, sondern mindestens zwei Hauptbestandteile enthalte. Er unterscheidet heute ein  $\alpha$ - und ein  $\beta$ -Lignin, von denen das erstere vorwiegt und den Akroleinkomplex enthält, an dessen Stelle im letzteren der Akrylsäurekomplex anwesend sein soll. Als Bausteine zog er außer Coniferylalkohol auch Coniferylaldehyd und Kaffeesäure, ferner andere ähnliche Verbindungen in Betracht. Das  $\alpha$ -Lignin sollte durch Kondensation von 2 Molekülen Coniferylaldehyd entstanden sein; in anderem Zusammenhange wurde auch die Kondensation von 1 Molekül Coniferylaldehyd mit 1 Molekül Coniferylalkohol in Betracht gezogen. Das  $\beta$ -Lignin wurde durch Kondensation von 1 Molekül Coniferylaldehyd mit 1 Molekül Kaffeesäure entstanden gedacht. Für die Art der Kondensation hat sich KLASON allmählich die Vorstellung gebildet, daß sie zur Zusammenfügung eines Flavon- oder Cumaronringes führen müsse; dadurch stehe es in einem gewissen Zusammenhang mit den Catechinen, Flavonon usw., von denen sich jedoch das  $\alpha$ -Lignin durch einen Acroleinkomplex unterscheidet. Für das  $\alpha$ -Lignin werden Formeln nach Art von I und II in Betracht gezogen.



Die Formel II würde nach KLASON auch die Entstehung der verschiedensten Substanzen des Nadelholztees, wie z. B. des Brenzcate-

chins, des Guajacols, des n-Propylkresols, des 2-Methylfurans u. a., verständlich machen.

Zu Gunsten der Auffassung, daß dem Lignin eine aromatische Konstitution zukäme, spricht in der Tat vieles. Die qualitativen „Ligninreaktionen“ deuten auf bestimmte aromatische Komplexe, die Elementaranalysen sprechen für sie, die Methoxylbestimmungen, die Erfahrungen bei der Methylierung und der Acylierung weisen auf ursprüngliche partiell methylierte Phenolkerne hin, in denen einzelne Phenolhydroxyle nach manchen weiteren Erfahrungen und manchen Analogien wohl auch tautomer zu reagieren vermögen. Die Ergebnisse des Abbaus lassen sich gleichfalls zwanglos im Sinne der aromatischen Auffassung deuten; ohne Zweifel sprechen für sie die Auffindung von Brenzcatechin, Protocatechusäure, Vanillinsäure, Eugenöl, vielleicht auch Vanillin, in teilweise erheblichen Ausbeuten. Ferner ist hier auf die beim gelinden Abbau von Ligninsulfonsäuren gefundene Gerbsäure der Catechugruppe hinzuweisen. Die von F. FISCHER gesammelten Erfahrungen sprechen für die aromatische Auffassung, und auch das biologische Verhalten des Lignins ist sowohl unmittelbar als auch im Hinblick auf gewisse Analogien am besten mit der aromatischen Auffassung in Einklang zu bringen.

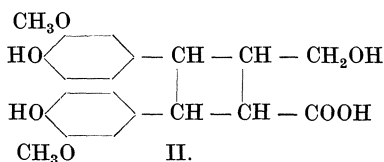
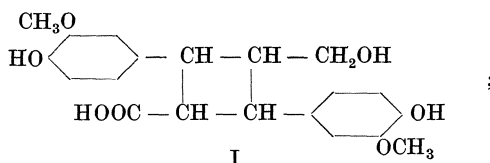
Trotzdem ist heute die aromatische Theorie des Lignins nur eine von vielen. Daß zahlreiche Chemiker der Theorie ablehnend oder skeptisch gegenüberstehen, hat seinen Grund darin, daß das Gewicht der Argumente zum Beweise eben nicht ausreicht. Die Bedeutung der Ligninreaktionen ist strittig, die Abbaumethoden wurden als zu gewaltsam, die Ausbeuten bald als zu schlecht, bald als zu wenig definiert betrachtet.

Es ist jedoch unverkennbar, daß solche Einwände mit viel größerem Rechte gegen alle anderen theoretischen Auffassungen des Lignins als eines Körpers bestimmter Konstitution erhoben werden können. Man kann sagen, daß das Gewicht der Gründe nicht ausreicht, der aromatischen Theorie zur allgemeinen Anerkennung zu verhelfen; die vorhandenen Tatsachen sprechen jedoch für sie und kaum irgend ein Grund gegen sie.

Im Zusammenhang mit der aromatischen Auffassung des Lignins sind B. HOLMBERGS<sup>1)</sup> Untersuchungen über das sogenannte Sulfitlauge-Lakton von Interesse. Aus Sulfitlauge konnte in einer Ausbeute von 0,1—0,2% vom Holze eine kristallisierte Substanz der Formel  $C_{20}H_{20}O_6$  isoliert werden. Die Verbindung zeigt Phenolcharakter; sie enthält 2 Methoxylgruppen, 2 methylierbare und acetylierbare Hydroxylgruppen sowie eine Laktonbindung. Eine Verknüpfung der Substanz

<sup>1)</sup> B. 54, 2389 (1921); B. HOLMBERG und M. SJÖBERG, B. 54, 2406 (1921).

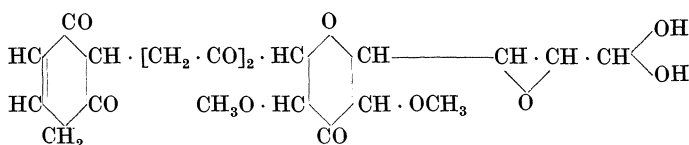
mit echten Lignin-Substanzen ist HOLMBERG nach seinen eigenen Worten bisher noch nicht gelungen, er fügt jedoch hinzu, daß sein Lakton stark an diese Substanzen erinnere. Für die dem Lakton zugrundeliegende Säure zieht HOLMBERG die Formeln I oder II in Betracht.



Es sei hier noch erwähnt, daß V. GRAFE<sup>1)</sup> aus Sulfitablauge und Holz etwas Vanillin erhielt.

Nahe verwandt mit den aromatischen Auffassungen des Lignins sind die hydroaromatischen.

Schon vor Jahren haben CROSS und BEVAN<sup>2)</sup> spezielle Auffassungen über die Konstitution des Lignins geäußert, denen zufolge das Lignin den Charakter eines cyclischen Ketons haben sollte; sie sprechen deshalb auch von Lignon. Nach ihren Anschauungen besteht das Lignon aus einem Keto-R-Hexenbestandteil, der bei Einwirkung von Chlor chlorierte Produkte liefert, sowie einem größeren Restkomplex, der Furfurol geben soll. Der hydroaromatische Charakter ihrer Formel:



nähert sich stärker dem aromatischen, wenn man Keto-Enol-Tautomerie ins Auge faßt. CH. DORÉE und M. CUNNINGHAM<sup>3)</sup> sind der Meinung, daß die Resultate der Ozonisierung sich am besten durch obige Formel verständlich machen lassen. Besagte Bewirkung hatte jedoch ein so mageres Ergebnis, daß die geäußerte Meinung nicht als genügend begründet erscheint.

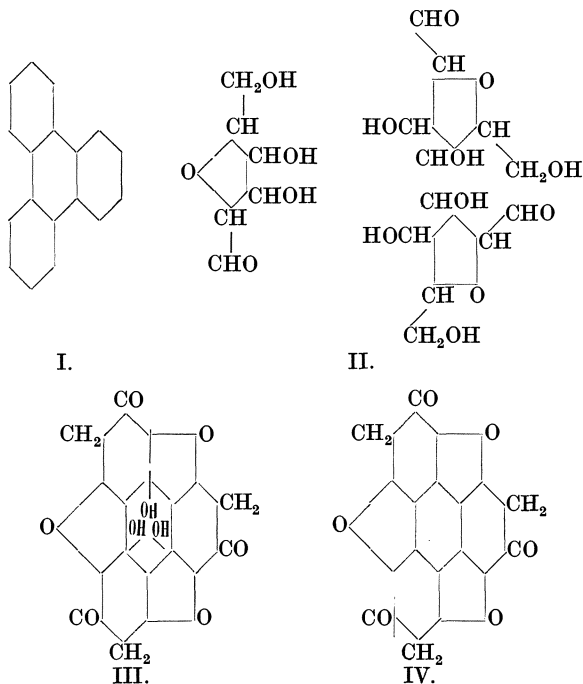
Die Auffassung, daß dem Lignin hydroaromatische Stammkomplexe

<sup>1)</sup> M. **25**, 987, (1904).

<sup>2)</sup> C. F. CROSS, E. J. BEVAN und C. BEADLE, B. **26**, 2520 (1893).

<sup>3)</sup> Soc. **103**, 677 (1913).

zugrunde liegen, vertritt W. SCHRAUTH<sup>1)</sup> in umfangreichen spekulativen Erörterungen. Durch Vergleich einzelner Fraktionen des bei den Reduktionsversuchen von WILLSTÄTTER und KALB entstehenden Kohlenwasserstoffgemisches mit definierten Verbindungen kommt er zur Ansicht, daß man hierin Bicyklohexan und auch perhydriertes Dimethylphenantren annehmen dürfe. Derartige Stoffe leitet er nun spekulativ aus Kohlenhydraten ab. Zum Skelett I gelangt er, indem er sich 3 Moleküle



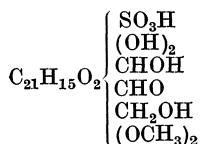
Hexoseanhydrid nach Art von II zu III zusammengetreten denkt. Durch reduzierende Einflüsse wird daraus IV; die Gruppierungen  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2$  von IV denkt er sich enolisierbar und methylierbar. Zur Stütze seiner Theorien weist SCHRAUTH auf gewisse analytische Daten hin und ferner auch auf Erfahrungen, die er bei Untersuchungen über Kondensation hydroaromatischer Verbindungen mit Phenolen gewonnen hat<sup>2)</sup>; nach diesen Versuchen wäre in der Fähigkeit des Lignins zur Kondensation mit Phenol eine spezifische Eigenschaft des substituierten Tetrahydrobenzolringes zu erblicken. Vgl. indes S. 279.

Zur Annahme hydroaromatischer Komplexe im Lignin sind auch C. DORÉE und L. HALL bei ihren Untersuchungen über die Ligninsulfon-

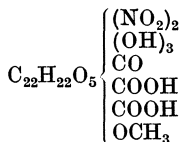
<sup>1)</sup> Z. Ang. 36, 149 (1923).

<sup>2)</sup> W. SCHRAUTH und K. QUASEBARTH, B. 57, 854 (1924).

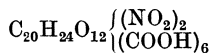
säure, welche sich beim Holzaufschluß nach CROSS und ENGELSTAD bildet, gekommen. Die Formel dieser Ligninsulfonsäure lösen sie, wie bereits mitgeteilt, im Sinne von I auf. Bei der Nitrierung dieser Verbindung erhalten sie ein stark saures, Nitrogruppen enthaltendes, jedoch schwefelfreies Produkt. Diesem Produkte schreiben sie die Konstitution II zu. Sie bemerken, daß die Reaktionen dieser Verbindung an das Verhalten ungesättigter Terpene gegenüber Stickoxyden erinnern, und meinen, daß der Vorgang der Sulfitkochung auf die Reaktionsfähigkeit von Doppelbindungen, die in hydroaromatischen Kernen liegen, zurückgeführt werden könne. Aus der Gruppe  $\text{CH}:\text{CH}$  wird durch Addition von schwefliger Säure die Gruppe  $\text{CH}_2\cdot\text{CHSO}_3\text{H}$ . Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird letztere Gruppe in  $\text{CH}:\text{C}(\text{NO}_2)_2$  und weiterhin in  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2$  übergeführt. Bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure entsteht aus II die Verbindung III. Der Kern  $\text{C}_{20}$  dieser Verbindung erinnert nach den Autoren an die von SCHRAUTH gegebenen Erörterungen. DORÉE und HALL sind jedoch eher geneigt, einen Kern von der Konstitution IV anzunehmen.



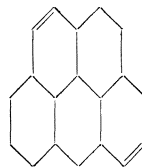
I.



II.



III.



IV.

Im übrigen faßt SCHRAUTH seine Strukturformeln nur für einen Teil des Lignins ins Auge und läßt dessen Hauptanteil aus Polysacchariden bestehen.

KÜSTER und SCHNITZLER werden durch ihr Merolignin an die Überlegungen von SCHRAUTH sowie an verschiedene natürlich vorkommende Phenanthrenderivate erinnert. Das Merolignin wurde jedoch nur in einer Ausbeute von 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Lignins gewonnen. Auch ist eine Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}$  so sauerstoffarm, daß sie nicht gut erhebliche Mengen Ligninsubstanz enthalten kann. Bei der Entstehung des Merolignins hat höchstwahrscheinlich das  $\beta$ -Naphthol syntetisch mitgewirkt.

Nach E. STRUPP<sup>1)</sup> sollen Cyklosen am Aufbau des Lignins beteiligt sein; der Autor hat diese Ansichten später nicht aufrecht erhalten<sup>2)</sup>.

Bemüht man sich, die in der Literatur verstreuten Äußerungen über hydroaromatische Komplexe im Lignin zu einem einheitlichen Bilde zusammenzufügen, so merkt man bald, daß sich innere Widersprüche ergeben. So berufen sich DORÉE und HALL auf die Ansichten von SCHRAUTH und nehmen ähnliche hydroaromatische Grundkomplexe an wie dieser. Daß SCHRAUTH seine Theorie auf einen kleinen Anteil des

<sup>1)</sup> Cell. 5, 6 (1924).

<sup>2)</sup> Vgl. Fußnote<sup>1)</sup>, S. 286.



Lignins beschränkt, während die englischen Autoren doch wohl die Hauptmenge des Lignins im Auge haben, würde noch angehen. Nun gründet aber SCHRAUTH seine Meinungen auf Produkte, die das Ergebnis einer energischen Reduktion von Lignin darstellen. Dagegen gewinnen die englischen Autoren ihre Ansichten beim Studium der Oxydation des Lignins. Es erscheint schwer denkbar, daß aus einem und demselben Grundkomplex einmal durch Reduktion, ein anderes Mal durch Oxydation nahe verwandte hydroaromatische Komplexe bloßgelegt werden sollen. Der hypothetische Grundkomplex der englischen Autoren steht übrigens auch seiner Elementarzusammensetzung nach mit den allermeisten Analysendaten der Literatur nicht recht in Einklang.

Es sei hier eine kritische Bemerkung über die Ligninsulfonsäure von DORÉE und HALL eingeschaltet. Für diese Säure wird die Kupferzahl 30,5 angegeben und mitgeteilt, daß bei der Pentosanbestimmung 1,2% Furfurol entstehe. Nun ergab sich aber bei eigenen Versuchen, daß ein gut dialysiertes Präparat der Ligninsulfonsäure nur die Kupferzahl 2 hatte; und Furfurol ist bisher niemals unter den Bedingungen der Pentosanbestimmung aus Ligninsulfonsäuren entstanden. Man kann vermuten, daß die Säure, welche DORÉE und HALL untersuchten, infolge ungenügender Dialyse noch Polysaccharide enthält.

Immerhin ist in einem gewissen beschränkten Umfange die Annahme hydroaromatischer Komplexe im Lignin wohl vertretbar.

Die Auffassung, daß am Aufbau des Lignins heterocyclische Komplexe und zwar Furankerne besonderen Anteil hätten, wird von einigen Autoren mit großer Hartnäckigkeit, aber mit vorläufig schwachen Gründen, vertreten. Einer dieser Autoren ist K. G. JONAS. Nach seiner Äußerung „spricht vieles dafür, daß im Lignin Furanringe enthalten sind, die auf einen Zusammenhang mit den Pentosen hinweisen“. Seine Auffassung ist „in erster Linie durch ausgedehnte systematische Versuchsreihen begründet, . . . die auf chemisch überblickbarem Wege von einfachen Zuckerarten und ebenso von Furankörpern aus zu Anhydro- und Reduktionsprodukten, sogenannten Huminstoffen, führten, die eine überraschende Ähnlichkeit mit WILLSTÄTTER-Lignin und seinen Derivaten besaßen. Das gleiche gilt von den von mir und meinen Schülern aus Kohlenhydraten durch Behandlung mit siedendem Phenol dargestellten Körpern, die den durch die Einwirkung von Phenol auf Lignin erhaltenen Reaktionsprodukten außerordentlich ähneln“. „Die Furanstruktur des Lignins läßt sich außerdem durch die bei verschiedenen Umsetzungen entstehenden Sprengstücke und durch das bei milder Oxydation gelegentlich beobachtete Auftreten von Bernsteinsäureanhydrid stützen<sup>1)</sup>.“

<sup>1)</sup> Wochenbl. f. Papierfabr. 56, Nr. 24A, 83 (1925); daselbst auch Hinweise auf nichtpublizierte Arbeiten von K. G. JONAS und Mitarbeitern.

Auch J. MARCUSSON<sup>1)</sup> vertritt schon lange die Ansicht von der Furanstruktur des Lignins, sowie übrigens auch der Huminsäuren und Kohlen. Bei der Verschmelzung von Wellmitzer Kohle erhielt er ein wässriges Destillat; dieses Schwelwasser gab „beim Abdampfen ein gelbbraunes Öl, welches beim Erhitzen mit Salzsäure (bis zur Trockne) alkalilösliche Huminsäuren lieferte. Die wässrige Lösung des Öles färbte fuchsin-schweflige Säure rot, reduzierte ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und gab die Anilinacetat-Reaktion auf Furanaldehyde (Rotfärbung)“. Ähnliche Resultate wurden bei der Verschmelzung von Ligninsäure und ligninsulfonsaurem Natrium erhalten. Außer diesen Beobachtungen führt MARCUSSON zu Gunsten seiner Auffassung noch ins Feld, daß sowohl Lignin als auch Furfurol bei der Autoxydation in Gegenwart von Alkali Huminsäuren bilden.

Die mitgeteilte Arbeitsweise ist so undurchsichtig und gewaltsam, die Ausbeute derart minimal, die Identifizierung so anfechtbar, daß unverständlich bleibt, wie man bei solchen Unterlagen von einem Nachweis der Furanstruktur sprechen kann. Stützen für eine solche Auffassung glaubte ich in Angaben von FIERZ-DAVID erblicken zu dürfen; allein die betreffenden Angaben beziehen sich überhaupt nicht auf Lignin.

Eine Kombination cyklischer Komplexe mit anderen, wie Kohlenhydrat- und Furankomplexen, wurde oftmals als im Lignin verwirklicht erwogen.

Verschiedene Autoren sehen im Lignin eine Verbindung, welche aus einem cyklischen (meist als aromatisch angesehenen) Komplex und damit verbundenen Kohlenhydraten bestünde. Für diese Annahme wurde ins Feld geführt, daß manche Ligninpräparate sehr schwer entfernbare Kohlenhydratreste, insbesondere Pentosan, enthalten. Allein die betreffende, seit UNGARS<sup>2)</sup> Dissertation mehrfach wieder mitgeteilte Sache ist seit neueren Feststellungen schon an sich fraglich geworden. Die Pentosanbestimmung durch Destillation mit Salzsäure von 12% läßt nur dann den Schluß auf Pentosan gerechtfertigt erscheinen, wenn die Bedingungen der Methode genau eingehalten werden. Dies war bei den bisherigen Untersuchungen nicht der Fall. Es ist daher nicht wahrscheinlich, daß die betreffenden Destillate nur aus Furfurol bestanden, sie konnten auch Oxymethylfurfurol sowie Methylfurfurol enthalten. Aber auch bei genauer Einhaltung der notwendigen Arbeitsbedingungen kann Furfurol außer aus Pentosan auch aus Galakturonsäure entstehen. Beobachtungen von E. HÄGGLUND lassen aber diese schon genügend verwickelten Verhältnisse noch komplizierter erscheinen. Erhält man nämlich bei der Pentosanbestimmung braune Phloroglucide, die löslich in Alkohol sind, so pflegt man auf Methylfurolo (und damit auf Methylpentosen) zu

<sup>1)</sup> B. 58, 869 (1925).      <sup>2)</sup> Zürich 1914.

schließen. Eine solche Beobachtung machte FELLEBERG bei Pektin. HÄGGLUND beobachtete bemerkenswerterweise das gleiche bei gewissen Salzsäure-Ligninen; hierbei wies er aber nach, daß Methylpentosen nicht in Frage kämen. Es gibt auch mehrere Literaturangaben, denen zufolge pentosanfreie Salzsäure-Lignine darstellbar sind. Die Annahme, daß Lignin mit einem Kohlenhydratkomplex chemisch verbunden sei, kann daher nicht als genügend begründet bezeichnet werden. Im Zusammenhang mit der Erfahrung, daß bei sehr lange dauernder Hydrolyse sowohl Salzsäure-Lignin als auch Phenol-Lignin erhebliche Mengen reduzierender Substanzen liefern, erscheint die Sache aber ungemein wichtig und würde eingehende Untersuchung lohnen. Nach E. HÄGGLUNDS älterer Auffassung bindet Lignin Pentosan so stark, daß von einer chemischen Bindung gesprochen werden könne, zumal das Verhältnis von Lignin und Kohlenhydrat eine konstante Größe sei. Die Hydrolyse der Lignin-Kohlenhydratverbindung sei mit einer Freilegung von Carbonylgruppen verbunden; die Kupferzahl „hydrolysierten“ Lignins ist nämlich erheblich gesteigert. Da auf 4 Mol Lignin 1 Mol Arabinose käme (Molekulargewicht des Lignins etwa 800, gefundene Menge Arabinose etwa 4,5%), so liege es nahe, eine Analogie mit den hydrolysierbaren zuckerhaltigen Gerbstoffen anzunehmen.

Nach einer anderen Arbeit von E. HÄGGLUND<sup>1)</sup> scheint die Grünfärbung der Lösung sowie des Rückstandes bei Aufschluß von Holz mit starker Salzsäure für eine Verbindung von Lignin mit Kohlenhydrat charakteristisch zu sein. Wurde das Lignin von Kohlenhydraten durch Behandlung mit starker Salzsäure befreit, so entsteht unter gleichen Bedingungen eine Braunfärbung, während die Säure violettbraun wird. Die grüne Farbe der stark salzsauren Lösung, welche die geringe Menge von HÄGGLUNDS Lignin-Kohlehydratverbindung enthält, schlägt gleichfalls in Violettbraun um, sobald die gelöste Verbindung hydrolytisch gespalten ist; hierbei fällt das Lignin aus.

Eine Kombination aromatischer mit Furankomplexen ist eigentlich auch in manchen Formeln KLASONS gegeben. Nach PICTET sind neben aromatischen Komplexen im Sinne KLASONS auch wohl hydroaromatische Kerne vorhanden; aliphatischer Natur sei das Lignin nicht. Man könnte auch die Auffassung vertreten, daß im Lignin aliphatische, aromatische und hydroaromatische Komplexe enthalten sind; doch wäre auch dies vorläufig nur eine formale logische Kombination.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse eine genügend begründete Strukturformel des Lignins nicht aufgestellt werden kann. Andererseits kommt dem Lignin aber doch unverkennbar eine besondere chemische Individualität zu, wobei viel für einen aromatischen Grundcharakter spricht.

<sup>1)</sup> Bio. Z. 147, 73 (1924).

### 3. Das Verknüpfungsproblem.

Praktisch und biologisch von großem Interesse ist die Frage, ob Lignin chemisch oder mechanisch in der Zellwand gebunden sei. Beide Möglichkeiten sind denkbar; ferner auch die Möglichkeit, daß Lignin in der Zellwand teils chemisch gebunden, teils mechanisch inkrustiert anwesend sei.

Betrachtet man zunächst die Annahme, daß das Lignin chemisch gebunden in der Zellwand anwesend sei, so ergeben sich in großen Zügen zunächst drei Möglichkeiten bezüglich der Verbindungspartner des Lignins und zumindest drei Möglichkeiten der Verbindung des Lignins mit seinen Partnern. Das Lignin kann mit der Cellulose, es kann mit den anderen Wandkohlenhydraten, und es kann schließlich sowohl mit der Cellulose als auch mit Hemicellulosen chemisch verknüpft sein. Diese chemische Verbindung kann esterartig sein, indem eine Carboxylgruppe des Lignins mit einer Hydroxylgruppe von Zucker unter Wasserabtritt verkettet ist, sie kann glucosidartig sein, indem Ligninhydroxyl und Aldehydgruppe des Zuckers aneinander haften, und sie kann acetalartig sein, indem Lignincarbonyl und Zuckerhydroxyle zusammentreten. Durch Kombination der angeführten Möglichkeiten lassen sich zahlreiche Theorien bilden, von denen einige Vertreter gefunden haben. Die Annahme einer Esterbindung zwischen Lignin und Cellulose ist schon von ERDMANN<sup>1)</sup> und später von BALTZER<sup>1)</sup> erwogen worden; CROSS und BEVAN<sup>2)</sup> haben dann diese Ansicht weiter ausgeführt. Man hat auch an eine Kombinationsmöglichkeit gedacht, wie sie in Tannin verwirklicht ist. P. KLASON hielt ursprünglich Lignin „entgegen der gewöhnlichen Annahme“ für nicht gebunden an Kohlenhydrate<sup>3)</sup> gegenwärtig vermutet er eine acetalartige Bindung zwischen Cellulose und Lignin<sup>4)</sup>. Nach E. SCHMIDT ist Lignin sowohl in der „Skelettsubstanz“ wie auch in den „Inkrusten“ chemisch verkettet.

Die Annahme einer chemischen Bindung zwischen Lignin und den Wandkohlenhydraten hat ihre allgemeinste Stütze wohl darin, daß die verholzte Membran in der Tat eine Art biologischer Einheit darstellt. In dieser Membran sind die Cellulosereaktionen nicht gut zu beobachten; und das genuine Lignin stimmt seinerseits nicht völlig mit isolierten Ligninpräparaten überein. Nicht sehr wahrscheinlich ist heute allerdings, daß Lignin durch eine eigene Carboxylgruppe mit Kohlenhydraten verknüpft sei; aber davon abgesehen muß man wohl alle chemischen Kombinationsmöglichkeiten als derzeit gleich wahrscheinlich oder gleich unwahrscheinlich bezeichnen.

Für die Annahme einer rein mechanischen Verknüpfung der Wandbausteine sind insbesondere J. KÖNIG und E. RUMP eingetreten.

<sup>1)</sup> Literaturnachweise bei E. ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon 2, 233.

<sup>2)</sup> Vgl. B. 26, 2520 (1893).    <sup>3)</sup> Beiträge, S. 36.    <sup>4)</sup> B. 56, 300 (1923).

Danach handelt es sich in der pflanzlichen Zellwand um einen rein mechanischen Verband, um ein Gemenge der verschiedenen Bausteine. In der Membran kann eine absolut scharfe Scheidung zwischen reiner Cellulose an dieser und fertig gebildetem Lignin an jener Stelle nicht gemacht werden, in allen Pflanzenteilen befinden sich vielmehr nach KÖNIG Cellulose, Lignin und deren Übergangsformen miteinander gemengt. Nach der Ansicht von KÖNIG muß man in der Zellmembran ein inniges Gemenge, eine Durchwachsung verschiedener Substanzen annehmen, von denen nach chemischer und mikroskopischer Untersuchung der eine oder der andere Baustein dem geschlossenen Ganzen entzogen werden kann, ohne daß dabei das ursprüngliche Gefüge zerstört wird. Läge in der Zellmembran eine wirkliche chemische Verbindung zwischen Cellulose und Nichtcellulose vor, so würde durch die Entfernung einzelner Bestandteile ihre Form nach KÖNIGS Meinung nicht erhalten bleiben können. Neuerdings schließen auch B. LEHNE und W. SCHEPMANN<sup>1)</sup> aus Untersuchungen über die Hydrolyse der Jutezellulose mittels Salzsäure, daß in der Jute eine chemische Verbindung zwischen Cellulose und Lignin nicht vorhanden sein könne. In diesem Zusammenhange wäre wohl auch noch auf die Ansichten von H. WISLICENUS sowie von P. CASPARIS<sup>2)</sup> hinzuweisen. Die Meinungen dieser beiden Autoren stimmen darin überein, daß verholzte Zellwände nicht aus chemisch einheitlichem Material bestehen. Nach WISLICENUS soll, wie bereits ausgeführt, Lignin durch Adsorption der Stoffe des Cambialsaftes an Cellulose sich bilden. Nach CASPARIS ist eine Inkrustation der Zellwand durch Adsorption von Stoffen außerhalb der Membran wenig wahrscheinlich; vielmehr sprächen verschiedene Umstände für eine intracelluläre Bildung des Lignins aus den ursprünglichen Wandkohlenhydraten. Das Verknüpfungsproblem ist heute freilich noch nicht recht zu lösen. Immerhin sprechen die Tatsachen mehr für eine mechanische als für eine chemische Vereinigung.

#### 4. Das Entstehungsproblem.

Die vorstehenden Zeilen zeigen bereits, daß Verknüpfungsproblem und Entstehungsproblem enge miteinander zusammenhängen. In der Tat kann man hoffen, sowohl über die Konstitution des Lignins wie auch über seine Bindung in der verholzten Wand reiche Aufschlüsse zu gewinnen, wenn man über seine Entstehung unterrichtet ist.

Der Wunsch, in den Mechanismus der Ligninbildung tiefer einzudringen, hat verschiedentlich zu Spekulationen Anlaß gegeben. Als chemisches Material zur Herstellung von Lignin wurde meist Zucker in Betracht gezogen. Man konnte sowohl an gelösten Zucker im Saftstrom

---

<sup>1)</sup> Z. Ang. 38, 93 (1924).    <sup>2)</sup> l. c.

der Pflanze als auch an die Kohlenhydrate der Wand denken; beides geschah. J. KÖNIG und E. RUMP denken sich Lignin durch Alkylierung von Cellulose entstanden, wie bereits mitgeteilt wurde. Nach P. KLASON<sup>1)</sup> geht der Aufbau der Jahresringe so vonstatten, daß die Pflanze mittels des Chlorophylls außer Zucker auch Coniferylalkohol bildet. Dieser wird später mit Zucker zu Coniferin gebunden, welches zugleich mit dem Zucker zum Cambium hinunterwandert. Hier wird das Glucosid so gespalten, daß freier Coniferylalkohol entsteht, welcher von der Luft zum Aldehyd oxydiert wird. Coniferylaldehyd kondensiert sich seinerseits wieder zum Acroleinlignin, worauf durch Einwirkung des Protoplasmas im Cambium eine Verbindung zwischen Cellulose und Lignin entsteht, die wahrscheinlich acetalartig ist. K. G. JONAS<sup>2)</sup> glaubt, „daß das Lignin sichtlich ebenso wie die Cellulose aus den im Assimilationsprozeß der Pflanzen entstehenden löslichen Kohlenhydraten durch Anhydrierung entsteht, die bei der Bildung der Cellulose auf dem Wege des Wasseraustrittes, zwischen mehreren Hexosemolekülen, beim Entstehen des Lignins dagegen zunächst auf dem Wege intramolekularer Wasserabspaltung der Hexosen zum Oxymethylfurfurol bzw. der aus den Hexosen durch Oxydation entstehenden Pentosen zum Furfurol erfolgen dürfte, die dann von einem Zusammentritt mehrerer derartiger Anhydrokörper begleitet ist“.

Die Theorie der Adsorptionssynthese des Holzes von WISLICENUS wurde bereits erwähnt und ihre experimentelle Begründung als unzulänglich befunden. Die Idee könnte aber unabhängig von ihrer Begründung richtig oder wenigstens wahrscheinlich sein. Sie ist jedoch mit der Erfahrung, daß Ligninbildung nicht nur bei baumartigen, sondern auch bei krautigen Pflanzen statthat, daß sie ferner schon sehr frühzeitig bei ganz jungen Pflanzen erfolgt, nicht recht in Einklang zu bringen. Auf andere Unstimmigkeiten mit der Erfahrung wurde bereits hingewiesen. Die Theorie der Adsorptionssynthese läßt auch unerklärt, warum die Ligninbildung von einer Abnahme der Lebenstätigkeit in den verholzenden Geweben begleitet ist, warum verholzte Gewebe nicht mehr leben, abgestorbene aber gleichwohl nicht mehr verholzen können. Auch nimmt die Theorie die zahlreichen neueren Feststellungen der organischen Chemiker über Lignin gar nicht zur Kenntnis.

Die im 8. Kapitel angedeutete Theorie stützt sich zunächst auf das gesamte organisch-chemische Material in vollem Umfange. Danach ist Lignin der charakteristische Bestandteil verholzter Membranen. Lignin ist methoxylihaltig und kaum verzuckerbar; durch qualitatives Verhalten, Elementarzusammensetzung, Verhalten bei Methylierung, Acylierung, Sulfitkochung und andere Eigenschaften läßt es sich

<sup>1)</sup> Svensk. kem. Tidskr. **34**, 240 (1922); C. 1923, III, 787.

<sup>2)</sup> Wochenbl. f. Papierfabr. I. c.

weiter als eigentümlicher, von den anderen Membranbausteinen wohl unterscheidbarer Körper kennzeichnen. Beim Abbau von Ligninpräparaten erhält man häufig 1, 3, 4-substituierte Phenolkörper, seltener hydroaromatische Produkte, unter gewissen Umständen auch Zucker.

Weiters ist die unzweifelhafte biologische Resistenz des Lignins zu beachten. Der entwicklungsgeschichtliche Zusammenhang, der phylogenetische und ontogenetische Parallelismus im Verholzungsvorgange bilden ein wesentliches Element der Theorie. Für den Mechanismus der Ligninbildung wird als bestimmend folgendes bezeichnet: Die Verholzung erfolgt in Geweben, die unter den besonderen Bedingungen des Landlebens unter Druckspannung stehen, deren Protoplasma allmählich abstirbt, deren Wandungen mechanische Zwecke zu erfüllen haben, in denen Wasserüberfluß und Sauerstoffmangel herrscht. Die einheitliche theoretische Erfassung aller dieser durch den Lebensprozeß der Pflanze bedingten Verhältnisse erfolgt durch die Annahme, daß die Atmungsfermente unter den Bedingungen anaerober und selbst postmortaler Atmung die ursprüngliche Zellwand unter Entziehung von Sauerstoff allmählich verändern, wobei der ursprüngliche Zellinhalt mit der Zeit verschwindet.

Als Material der Veränderung kommt besonders auch Pektinsubstanz in Frage, welche entweder selbst eine Umwandlung erleiden oder wenigstens methylierend wirken kann. Auf Ähnlichkeiten in den chemischen Erfahrungen bei Pektin und Lignin wurde hingewiesen; ebenso wurde auch der genetische Zusammenhang dieser beiden Stoffe sowohl in der Stammesgeschichte als auch in der Einzelentwicklung hervorgehoben.

Zur näheren Ausführung der Theorie sei noch bemerkt, daß der Angriff der Atmungsfermente entweder das einfache Glucoseanhydrid in der Cellulose, die Hemicellulosen oder die zur Pektinsubstanz verknüpften Zucker zum Ziele haben könnte. Für beide Fälle fasse ich die Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung glucalähnlicher Komplexe ins Auge. In derartigen Komplexen sind übrigens zwei o-ständige Hydroxyle sowie eine p-ständige Seitenkette vorgebildet. Auch die rätselhafte stete Anwesenheit Wasserstoffsuperoxyd spaltender Fermente in Pflanzensäften wäre im Lichte dieser Theorie besonders bedeutsam.

Das Identitätsproblem verliert auf Grund der dargelegten Lösungsmöglichkeit des Entstehungsproblemles wohl viel von seiner Schwierigkeit. Analogien können freilich nicht weiter führen; die Eiweißkörper sind von Pflanze zu Pflanze verschieden, Stärke, Cellulose und Chlorophyll aber überall dieselben. Wenn man Lignin aus Wandkohlehydraten herleitet, und wenn man weiters an die Spezifität der Fermentwirkung denkt, so wird man wohl im Methylierungsgrade die festgestellten Unterschiede verständlich finden, andererseits aber doch überall den gleichen Grundkomplex annehmen dürfen.

Die Verwandtschaft des Lignins mit anderen cyklisch gebauten Pflanzenstoffen ist schon mehrfach bemerkt worden. Der allgemeine Gedanke von BECKMANN wurde bereits erwähnt. Auf Äußerungen von CLEVE VON EULER über Beziehungen zu Gerbsäuren sei hier nur hingewiesen, ebenso auf solche über Beziehungen zu Hopfenbittersäuren, Harzsäuren und auch Pflanzenfarbstoffen. Eine allgemeine Behandlung dieser Dinge wäre vielleicht vom Standpunkte eines Gedankens ähnlich der Catechinhypothese FREUDENBERGS<sup>1)</sup>, nur allgemeinen Charakters, möglich. Eine Dreikohlenstoffkette zwischen cyklischen Kernen verrät vielleicht stets eine Beziehung zum Atmungsprozeß. Es kann sich in allen diesen und auch anderen Fällen entweder um Umwandlungsprodukte einer Stammsubstanz handeln, als welche entweder einfache Stoffe oder vor allem das Lignin in Betracht käme; oder es besteht trotz offener systematischer Zusammengehörigkeit kein unmittelbarer genetischer Zusammenhang, sondern es haben nur ähnliche oder gleiche Vorgänge des Lebensprozesses Stoffe gleicher systematischer Stellung erzeugt.

Daß diese Lebensvorgänge auch über das Pflanzenleben hinausreichen, wird vielleicht durch die Beobachtung angedeutet, daß ganz kürzlich im Chitinpanzer der Insekten Brenzcatechin nachgewiesen wurde, ähnlich wie im mechanischen Skelett der Pflanze Lignin neben Cellulose auftritt.

## XII. Zur Technologie des Lignins.

Ligninhaltige Naturprodukte sind die Rohstoffe von Industrien, welche technisch und volkswirtschaftlich von großer Bedeutung sind. Holz, Stroh und verschiedene Textilfasern enthalten Lignin; und diejenigen Zweige der Technik, welche sich mit der Verarbeitung der genannten Stoffe beschäftigen, müssen Verhalten und Eigenschaften des Lignins kennen und beachten.

Holz kann als solches verwertet, es kann verkohlt und dadurch in Holzkohle, Gas, Holzgeist, Holzteer übergeführt werden, es kann verzuckert und zu Alkohol vergoren werden, es kann endlich, und diese Verwendungsart ist besonders wichtig, das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Cellulose bilden. Die Cellulose kann dann weiterhin zur Papierfabrikation, zur Kunstseideerzeugung, zur Sprengstoffbereitung u. a. m. dienen. Stroh kann zu Futterzwecken aufgeschlossen werden. Jute und andere Fasern können zur technischen Verwendung entsprechend vorbereitet werden.

Für die Industrie der Holzverkohlung stellt das Lignin einen Rohstoff dar, dessen Anwesenheit im Ausgangsmaterial erwünscht und für den

<sup>1)</sup> K. FREUDENBERG, Gerbstoffe, Berlin 1923.



Erfolg der Operation günstig ist. In den anderen Fällen hat jedoch das Lignin eine mehr negative Bedeutung. Bei der Herstellung von Zellstoff und bei den anderen oben berührten technischen Prozessen wird ja nicht der Zweck verfolgt, Lignin zu gewinnen; dieses soll vielmehr gerade entfernt werden, da die Anwesenheit von Lignin in den Erzeugnissen der betreffenden Fabrikationszweige nicht erwünscht ist. In den betreffenden Industrien sind dann ligninhaltige Endprodukte für bestimmte Zwecke weniger gut verwendbar und dadurch zumindest im Werte verringert.

Demnach besteht der Fabrikationsprozeß mancher Industrien, vor allem der Arbeitsgang der Herstellung von Cellulose aus Holz, im wesentlichen darin, daß das Lignin aus dem Rohstoff möglichst weitgehend entfernt wird. Dadurch wird Lignin ein Abfallprodukt. Allein die ungeheuren Mengen, in denen dieses Abfallprodukt auftritt, drängen ihrerseits selbst wieder zu industrieller Verwertung. Die Ausnutzung der Ablaugen der Zellstofffabrikation ist in der Tat ein Problem von außerordentlicher Wichtigkeit.

Aus diesen Bemerkungen ergibt sich bereits der Aufgabenkreis einer Technologie der Industrien, welche ligninhaltige Rohstoffe verarbeiten. Zur analytischen Vorbereitung des einzelnen technischen Prozesses muß zunächst die Menge des Lignins im Rohstoff bestimmt werden. Weiterhin muß die bestmögliche Verarbeitung des Rohstoffes oder die vollkommenste Entfernung des Lignins dargelegt werden. Zur Beurteilung, wieweit in letzterem Falle der angestrebte Erfolg erreicht ist, muß auch im Endprodukte der Ligningehalt bestimmt werden.

Für das Ausgangsmaterial ist meistens die Bestimmung der Cellulose wichtiger als die des Lignins; dagegen hat im Endprodukt oftmals gerade der Ligningehalt besonderes Interesse. Die Bestimmung des Lignins in Naturprodukten braucht in diesem Zusammenhange nicht besonders erörtert zu werden, da dies bereits in Abschnitt 1 des 3. Kapitels geschehen ist. Es sei nur kurz erwähnt, daß für die Analyse der Naturprodukte vor allem die direkten Methoden und unter diesen wieder die Schwefelsäuremethode, sowie die Salzsäuremethode nach dem Prinzip WILLSTÄTTERS in erster Linie in Betracht kommen.

Es kann nicht Aufgabe dieses Kapitels sein, den Weg, der in den Industrien der ligninhaltigen Rohstoffe Ausgangsmaterial und Endprodukt miteinander verknüpft, auch nur einigermaßen erschöpfend zu behandeln. Jedoch soll ein allgemeiner Überblick über das Gebiet mit besonderer Berücksichtigung seiner Theorie gegeben werden, wobei ein weiteres Eindringen in Einzelheiten durch den Nachweis entsprechender Literatur erleichtert werden soll.

## 1. Die Industrien ligninhaltiger Rohstoffe.

### a) Die Holzverkohlung<sup>1)</sup>.

Erhitzt man Holz in einer geeigneten Apparatur bei Abwesenheit von Luft genügend hoch, so unterliegt es den zersetzenden Vorgängen der trockenen Destillation und es entstehen feste, flüssige und gasförmige Produkte. Alle drei Phasen sind technisch wertvoll, sowohl die feste Holzkohle, wie auch das flüssige Destillat, welches wieder in eine wässrige und eine teerige Komponente zerfällt, wie endlich auch das Gas.

Als Ausgangsmaterial der Holzverkohlungsindustrie kommen keineswegs alle Hölzer in Betracht. In erster Linie werden Laubhölzer, wie Buche, Eiche, Birke und Ahorn verkohlt, weniger Nadelhölzer, wie Kiefer, Fichte, Tanne. Das zur Verarbeitung bestimmte Holz muß meistens in Form größerer Scheite vorliegen, weniger gut nutzbar ist Abfallholz, kleine Holzabfälle, wie Hack- und Sägespäne, die bei der Zurichtung der Nutzhölzer abfallen — ihre Menge wird auf jährlich 150 Millionen Tonnen geschätzt — sind gegenwärtig nur zum geringsten Teil verwertbar. Vor der Verarbeitung muß das Holz getrocknet werden. Es darf zur Verkohlung nicht zu feucht sein, da das Austreiben des Wassers in diesem Falle unnötige Heizkosten verursachen würde, aber auch nicht zu trocken, da sonst in manchen Fällen die Zersetzung bei der Destillation mit allzu großer Heftigkeit vor sichinge.

Der Erfolg der Destillation hängt zunächst von der Art des Ausgangsmaterials ab. Laubhölzer liefern ganz andere Ausbeuten als Nadelhölzer. Beide Holzarten ergeben zwar in gleicher Weise Essigsäure, Methylalkohol und Holzkohle, allein aus Laubhölzern entstehen die beiden ersteren in weit größerer Menge. Jedoch unterscheiden sich die Teere und Öle, die bei der Destillation entstehen, sowohl in ihrer Menge als auch in ihrer Zusammensetzung. Der Laubholzteer hat keine besondere Bedeutung, dagegen werden aus Nadelhölzern gewonnenes Holzterpentinöl, Kienöl, Kienteer usw. hoch bewertet. Freilich erreicht das bei der Destillation abfallende Holzterpentinöl der Nadelhölzer nicht die Qualität des echten Terpentinöls.

Vorbereitung und Trocknung des Holzes sind gleichfalls nicht ohne Bedeutung für den Erfolg der Verkohlung. Die größte Wichtigkeit für den wirtschaftlichen Effekt des einzelnen Betriebes hat aber derzeit die angewendete Apparatur. Die Holzverkohlungsindustrie bietet ein wichtiges Feld für die Betätigung des Maschineningenieurs, und die neueren Konstruktionen des Gebietes sind in der Tat ebenso leistungsfähig wie wirtschaftlich. Diese Dinge können hier nur gestreift werden. Nur kurz sei erwähnt, daß heute der charakteristische Apparat der Holzverkohlung die Großraumretorte ist, eine gewaltige, langgestreckte Stahl-

<sup>1)</sup> Vgl. H. M. BUNBURY, Die trockene Destillation des Holzes, Berlin 1925.

kammer von rechteckigem Querschnitt, die an beiden Seiten mit Türen versehen ist und geeignete Ableitungen für die Destillationsprodukte aufweist. Zur Aufarbeitung von Holzabfällen — und auch von Holz überhaupt — für die besonderen Zwecke reichlicher Gaserzeugung stehen auch Generatorkonstruktionen zur Verfügung.

Über den Einfluß der Temperatur auf den Verlauf des Prozesses ist bereits auf Seite 151 das Nötige gesagt worden; danach erfolgt die stärkste Zersetzung von 250 bis 300°. Außer der Temperatur und dem Druck sowie dem Zustande und der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials haben dann auch Destillationsgeschwindigkeit und Verkohlungszeit Einfluß auf den Erfolg. Die gegenseitigen Mengenverhältnisse von Gas, Holzkohle und rohem Holzessig können durch Variation der Arbeitsbedingungen nicht unerheblich beeinflußt werden. Mit steigender Destillationsgeschwindigkeit steigt die Gasmenge, sinkt dagegen die Ausbeute an Holzkohle, Essigsäure und Methylalkohol; bei langsamer Verkohlung wird hingegen die Ausbeute an Holzkohle größer. Die flüssige Phase der Ausbeute — das Gesamtdestillat wird als roher Holzessig bezeichnet — erfordert eine besondere Aufarbeitung, für welche wiederum die apparative Ausrüstung die wichtigste ist. Der rohe Holzessig wird im Laufe dieser Aufarbeitung vom Teer befreit, destilliert und nunmehr als sogenannter Hellessig weiter in seine Bestandteile zerlegt. Die Essigsäure wird an Kalk gebunden; Methylalkohol, Aceton und andere flüchtige Bestandteile werden der Lösung des essigsauren Kalkes durch Destillation entzogen und entsprechend rektifiziert. Auch der Teer wird durch Destillation, gegebenenfalls mit Wasserdampf, weiter aufgearbeitet.

Verlauf und Erfolg der Holzverkohlung, unter deren Produkten bisher über 70 verschiedene Verbindungen festgestellt werden konnten, zeigen, daß wir es hier mit einer verwirrenden Fülle von Reaktionen zu tun haben. Eine Theorie der Holzverkohlung läßt sich daher auch nur in ganz allgemeinen Umrissen entwickeln. Man kennt das Verhalten der wichtigsten Bestandteile des Holzes, der Cellulose, des Lignins sowie des Holzgummis, bei der trockenen Destillation. Man weiß, daß bei allen diesen Stoffen im Verlaufe der Destillation eine Periode exothermer Reaktionen abläuft. Diese Periode tritt bei den Kohlehydraten früher ein als beim Lignin. Ferner sind die Destillationsprodukte der Kohlehydrate angesichts des größeren Sauerstoffgehaltes dieser Verbindungen weit gesättigter als die des Lignins; so liefert, wie man weiß, Lignin ganz bedeutend mehr Kohlenoxyd als die Cellulose. Auch über die Reihenfolge, in der die wichtigsten Produkte der Holzverkohlung bei der Destillation auftreten, ist einiges bekannt. Zuerst destilliert Ameisensäure über. Die Destillation dieser Säure ist beendet, wenn die Verkohlung erst ungefähr zur Hälfte gediehen ist. Später als die Ameisensäure tritt Essigsäure im Destillate auf, noch später Methyl-

alkohol, am spätesten der Teer. In der Phase der ersten Teerbildung ist besonders gute Kontrolle der Destillation erforderlich, da hier die Außenheizung gemildert werden muß, wenn nicht die Ausbeute an Essigsäure und Teer leiden soll.

Aus all dem, sowie auch aus den in Tabelle 58 mitgeteilten Tatsachen ergibt sich, daß man die hohe Teerausbeute, einen Großteil der gebildeten Kohlenoxydmenge sowie einen guten Teil der Holzkohle auf den Ligningehalt des Holzes beziehen kann. Auch die Bildung des Methylalkohols ist wenigstens bei den Koniferen in einen einfachen Zusammenhang mit dem Lignin zu bringen.

Die Industrie der Holzverkohlung hat heute einen außerordentlichen Umfang und scheint noch in weiterer Ausbreitung begriffen zu sein. Immerhin ist nicht zu verkennen, daß diese Industrie mit einem verhältnismäßig kostbaren Rohmaterial allzu verschwenderisch umgeht. Da man Essigsäure und Methylalkohol seit einiger Zeit synthetisch im Großen zu bereiten versteht, dürfte die Holzverkohlungsindustrie den Scheitelpunkt ihrer Entwicklung vielleicht in nicht allzu ferner Zukunft überschritten haben. Das Holz wird dann ganz vornehmlich den Rohstoff der Zellstoffindustrie bilden.

#### b) Die Zellstoffabrikation.

Der Verarbeitung von Holz zu Zellstoff<sup>1)</sup> dienen hauptsächlich zwei Verfahren, nämlich das Natronverfahren und das Sulfitverfahren. Andere Verarbeitungsweisen, so das Kalkverfahren und das Chlorverfahren, haben nur geringere Bedeutung. Bei allen Verfahren sind folgende Punkte von Interesse: das Rohmaterial und seine Vorbereitung, die zum Aufschluß notwendigen Reagentien und Apparate, Temperatur, Druck und Dauer des Aufschlusses, Verbrauch an Reagentien und Kohle, sowie endlich Menge und Qualität der Ausbeute.

Nach dem Natronverfahren werden besonders Fichte, Kiefer und Aspe aufgeschlossen, wobei hervorzuheben ist, daß vor allem harzreiche Hölzer nach Art der Kiefer nur nach dem Natronverfahren mit Vorteil zu Zellstoff verarbeitet werden können. Das Aufschlußgut muß in Form kleiner Hackspäne vorhanden sein. Als Aufschlußblauge dient eine ätzalkalische Lösung, welche beim reinen Natronverfahren neben Soda 8—12% Ätznatron, dagegen bei dem sogenannten Sulfatverfahren 6—8% Ätznatron, 3—4% Soda, 2% Natriumsulfid (Schwefelnatrium) und 2% Natriumsulfat enthält. Als Apparate des Natronverfahrens dienen Kocher aus Eisenblech, deren Fassungsraum bis zu 70 cbm beträgt. Die Kocher sind häufig als sogenannte Sturzkocher, die um eine kurze Achse rotieren,

<sup>1)</sup> Vgl. B. POSSANNER VON EHRENTHAL, Lehrbuch der chemischen Technologie des Papieres, Leipzig 1923.

drehbar. Die Heizung der Kocher erfolgte früher meist durch direkte Feuerung, geschieht jedoch heute nur noch durch gespannten Dampf. Es soll beim Aufschluß möglichst rasch auf die eigentliche Reaktions-temperatur von  $170^{\circ}$  erhitzt werden. Der Druck beträgt hierbei 3 bis 6 Atm., die Kochdauer gewöhnlich 5—10 Stunden. Um guten Aufschluß zu erzielen, muß Alkali in einer Menge von 26—28% vom Holzgewicht anwesend sein. Bei der Kochung werden rund drei Viertel des freien Alkali verbraucht.

Konzentration der Aufschlußlauge sowie Druck und Temperatur des Aufschlusses bestimmen die notwendige Dauer der Operation, so daß also durch Variierung dieser Bedingungen sehr verschiedenartige spezielle Arbeitsvorschriften sich ergeben. Für welche Arbeitsvorschrift sich die Betriebsführung im einzelnen Falle entscheidet, wird dann zum guten Teil von den Preisverhältnissen einerseits der Chemikalien, andererseits der Wärme abhängen. Dies gilt sowohl für das Natron- wie das Sulfitverfahren.

Während des Aufschlusses läßt man knapp vor Erreichung des Höchstdruckes die Kocher einmal abblasen, wodurch bei der Verkochung von Nadelholz (besonders Kiefernholz) Terpentin gewonnen wird; gleichzeitig entweicht auch Methylalkohol. Das Ende der Kochung wird in den Natronbetrieben empirisch erkannt; eine titrimetrische Kontrolle ist nicht üblich. Nach Beendigung der Kochung wird der Zellstoff in besonderen, mit Siebböden versehenen Diffuseuren mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen und nach völliger Entfernung der anhaftenden Schwarzlauge entsprechend weiter verarbeitet.

Das Natronverfahren ist mit einer beträchtlichen Zerstörung von Cellulose verbunden. Die Ausbeute beträgt beim reinen Natronverfahren etwa 35%, beim Sulfatverfahren etwa 40% des Holzgewichtes. Für den Festmeter Holz (etwa 550 kg) rechnet man etwa 2,1 cbm Lauge. 100 kg Zellstoff erfordern demnach ungefähr 0,6 Festmeter Holz beim reinen Natronverfahren, wenig über 0,5 Festmeter Holz beim Sulfatverfahren und machen die Anwendung von 60—100 kg Natriumverbindungen beim Aufschluß nötig. Das Sulfatverfahren stellt sich billiger als das Natronverfahren; einen großen Übelstand dieses Verfahrens bildet aber die Tatsache, daß in seinem Verlaufe äußerst üble Gerüche, herrührend von gebildetem Methylmerkaptan, Methylsulfid und ähnlichen Verbindungen, entwickelt werden. Natronzellstoff ist schwerer bleichbar als Sulfatzellstoff.

Das Natronverfahren beruht auf der praktischen Verwertung der Erfahrung, daß beim Erhitzen von verholzten Membranen mit Alkali unter Druck die sogenannten Inkrusten in Lösung gehen. Auf die Theorie dieser Erscheinung wird in zusammenhängender Weise eingegangen werden. In der Praxis ergibt sich nach Durchführung des Aufschlusses eine Ablauge, welche die Inkrusten, deren Umwundlungs-

produkte, Abbauprodukte zerstörter Cellulose sowie die zum Aufschluß verwendete Menge Natron enthält.

Die Aufarbeitung der Schwarzlauge ist gegenwärtig in allen Fabriken für Natronzellstoff eine regelmäßig geübte Operation. Aus den Laugen wird heute meist nur das Ätznatron regeneriert. Zu diesem Behufe wird die Schwarzlauge zunächst in besonderen Apparaten immer stärker konzentriert und schließlich bis zur fast völligen Verbrennung ihrer organischen Anteile sowie bis zum Schmelzen der Natronsalze erhitzt. Die Verbrennung der organischen Substanz in der Ablauge erschließt hierbei eine Wärmequelle, welche im rationellen Betriebe die Regenerierung der Ablauge fast ohne besondere Kosten für Kohle gestattet. Das gewonnene Alkali wird schließlich in Wasser gelöst und durch Zusatz von Kalkmilch in Ätznatron übergeführt. Die unvermeidlichen Verluste an Natronsalzen im Laufe der Fabrikation müssen 10—15% nicht übersteigen. Diese Verluste werden ersetzt, indem man der Lösung des Alkalis vor der Umsetzung mit Kalkmilch eine entsprechende Menge Soda zusetzt. Auf 100 kg Zellstoff kann man einen Kalkverbrauch von 35—45 kg Kalk rechnen.

Der meist geübte Prozeß für die Gewinnung von Zellstoff aus Papier ist gegenwärtig der Sulfitkochprozeß. Sehr harzreiche Hölzer sowie Hölzer geringer Stärke sind für den Sulfitprozeß nicht geeignet; vielmehr ist Holz von mittlerer Stärke und geringem Harzgehalte zu verwenden. Dieses muß vor der Kochung entrindet und von Astwerk befreit werden, wodurch sich Gewichtsverluste von 12—18% ergeben. Die mechanische Vorbereitung des Holzes ist weiterhin dieselbe wie beim Natronverfahren.

Als Aufschlußlauge dient eine verdünnte, schwefligsaure Lösung von Calciumbisulfit, in welcher die Base auch ganz oder zum Teile durch Magnesia ersetzt sein kann. Die Herstellung dieser Lauge geschieht im Betriebe selbst. Zur Bereitung des notwendigen Schwefeldioxyds wird entweder reiner Schwefel verbrannt, oder es wird Schwefelkies abgeröstet. Bei der Gewinnung des Schwefeldioxyds aus Schwefelkies sind Röstöfen und kompliziertere Reinigungsvorrichtungen für das gebildete Gas nötig. Trotzdem stellt sich die Herstellung schwefliger Säure aus Pyrit für die allermeisten Betriebe billiger als die aus Schwefel, da das Ausgangsmaterial wohlfeil ist und auch die Abbrände nutzbringend verwertbar sind. Auch der Bezug flüssiger schwefliger Säure zur Bereitung der Sulfitlauge stellt sich meistens zu teuer.

Das auf die eine oder die andere Weise zur Verfügung stehende Schwefeldioxyd wird durch die sogenannten Türme hindurchgeleitet, die mit Kalkstein auf Rosten beschickt sind. Dem Strom der Säure rieselt von oben Wasser entgegen. Dadurch wird Kalk aufgelöst, und unten fließt aus den Türmen eine verdünnte Lösung von Calciumbisulfit in die Vorratsbottiche ab. Außer der Turmlauge steht im Betriebe auch noch

die sogenannte Übertreiblauge zur Verfügung. Die Übertreiblauge gewinnt man durch Kondensation der aus den Kochern entweichenden Gase. Man pflegt zur Kochung zwei Teile Turmlauge mit einem Teil Übertreiblauge zu mischen.

Zur Kochung verwendet man Apparate, die vielfach außerordentlich groß sind; die Kocher fassen oft 200—300 cbm. Angesichts des stark sauren Mediums werden sie mit einer sorgfältigen Auskleidung aus säurefesten Formsteinen versehen. Auch sind alle Zu- und Ableitungen, welche mit schwefliger Säure in Berührung kommen, entweder homogen verbleit oder aus Spezialbronze angefertigt. Der Zustand der Kocher und Ventile erfordert ständige Aufmerksamkeit.

Die Durchführung der Kochung erfolgt entweder nach dem Verfahren von MITSCHERLICH oder nach dem Verfahren von RITTER-KELLNER. Nach dem ersteren Verfahren enthält die Lauge ca. 1% Kalk und 2,8% schweflige Säure; 1,7% der Säure sind demnach als freie Säure anwesend. Nach dem RITTER-KELLNER-Verfahren enthält die Lauge, mit der die Kocher beschickt werden, etwa dieselbe Kalkmenge und 4—5% schweflige Säure, demnach 2,8—3,8% freie Säure. Nach MITSCHERLICH'S Verfahren wird indirekt geheizt, während bei RITTER-KELLNER'S Verfahren direkte Dampfheizung vorgeschrieben ist; durch die letztere Arbeitsweise nimmt die Anfangskonzentration im Laufe des Prozesses ab, daher die stärkere Ankochlauge. Nach dem Verfahren von MITSCHERLICH wird 24—50 Stunden gekocht, wobei durch verschiedene Stadien allmählicher Erhitzung eine Endtemperatur von 135° bei 3—4 Atm. erreicht wird. Beim Verfahren von RITTER-KELLNER hat man nur 10—20 Stunden zu kochen, wobei man jedoch auf eine Temperatur von 145—150° und 4—6 Atm. Druck gelangen soll. Die beiden Kochsysteme werden übrigens vielfach kombiniert; auch pflegt man in manchen Fabriken mit dem Gehalt an schwefliger Säure erheblich höher, bis auf 7% und mehr Gesamtsäure zu gehen.

Das Ende der Kochung erkennt der Fachmann meist schon am Aussehen der Lauge. Besser ist es, die vorhandene freie schweflige Säure titrimetrisch zu bestimmen oder MITSCHERLICH'S Ammoniakprobe auszuführen. Bei letzterer verfolgt man die Abnahme der in der Kochlauge bei Zusatz von Ammoniak entstehenden Fällung (von Calciumsulfid) bis zu einem gewissen Minimum.

Nach Beendigung der Kochung wird der Zellstoff in ähnlicher Weise weiterbehandelt wie bei dem Alkaliverfahren. Die gewaltigen Mengen Kochlauge lassen sich nicht mehr ohne weiteres in den Fabrikationsgang einfügen. Als Sulfitablauge fließen sie heute vielfach unausgenützt ab. Ihre Unschädlichmachung vor dem Ablassen in die Flüsse bildet ein ebenso schwieriges und wichtiges Problem wie ihre Verwertung.

Die Ausbeute an Zellstoff unterlag in den Anfängen des Sulfitverfahrens größeren Schwankungen als heute. Ältere Ausbeutezahlen finden sich aber auch heute noch in der Literatur mitgeteilt. Nach diesen kann die Ausbeute zwischen 37 und 50% vom Holzgewicht liegen. Bei der Diskussion dieser Zahlen ist von weniger sachkundiger Seite gelegentlich übersehen worden, daß der am stärksten ins Gewicht fallende Verlust durch die notwendige Vorbehandlung des Holzes (Schälen) bedingt ist. Die Ausbeuten betragen heute meistens 44—48% des Holzgewichtes. Durch den Kochprozeß selbst wird nur wenig Cellulose zerstört. Der Sulfitzellstoff ist nahezu frei von Lignin; er besteht zu etwa 90% aus Cellulose und enthält neben dieser auch noch Pentosane und Hexosane. Nach MITSCHERLICH'S Verfahren erhält man aus Holz einen festen, zähen, häufig nicht sehr leicht bleichbaren Zellstoff, den man mit der Leinenfaser verglichen hat. Die Faser des Zellstoffs nach RITTER-KELLNER ist meist leicht zu bleichen und ähnelt der Baumwollfaser. Sulfitzellstoffe sind leichter bleichbar als Natronzellstoffe.

Um 100 kg Zellstoff herzustellen, benötigt man beim Sulfitkochprozeß 0,45 Festmeter Holz und verbraucht 10—15 kg Schwefel, 15 bis 20 kg Kalkstein sowie insgesamt 100—140 kg Kohle.

Man sucht den Sulfitkochprozeß besonders nach zwei Richtungen hin zu verbessern; es wird eine bessere Ausnützung des Rohstoffes und ferner eine günstigere Wärmewirtschaft angestrebt. Fortschritte lassen sich durch apparative Verbesserungen, durch Änderungen in der Zusammensetzung der Lauge und in der Führung des Kochprozesses sowie durch das genaue Studium der chemischen Vorgänge bei der Sulfitkochen erzielen.

Nach älteren Versuchen von PICTET und BRÉLAZ arbeiten neuerdings C. F. CROSS und A. ENGELSTAD<sup>1)</sup> beim Aufschluß nur mit wässriger schwefliger Säure, die gegebenenfalls bei Anwesenheit geringer Mengen von Ammoniak als Katalysator zur Wirkung kommt. Das ältere Verfahren hatte meist einen braunen, kaum bleichbaren Zellstoff ergeben. Das neuere Verfahren ist in einigen englischen Publikationen sowie in mehreren Patenten beschrieben worden. Nach ihm hergestellte Proben Zellstoff wurden auf der Ausstellung zu Wembley gezeigt; sie hatten ausgezeichnete Qualität. Auch sollen die Ausbeuten sehr gut sein. Eine Verbesserung des eigentlichen Sulfitkochprozesses durch Modifikation in der Führung des Vorganges will DECKER<sup>2)</sup> erreichen, indem er in einen zum Ankochen fertigen Kocher nicht Dampf, sondern zuerst die Abgase anderer Kocher einleitet. Hierdurch und durch die

<sup>1)</sup> Soc. Ind. 43, 257, (1924); 44; 270 (1925). — Vgl. auch D. R. P. 401418, Kl. 55b.

<sup>2)</sup> In der deutschen Literatur referiert im Wochenbl. f. Papierfabr. 55, 109, 214, 332 (1924).



weiteren Vorschriften DECKERS ist erhöhter Aufschluß und Wärmeersparnis zu erzielen.

Der Aufschluß vom pflanzlichen Material mit Hilfe von Chlor, der von CROSS und BEVAN für die Zwecke der Cellulosebestimmung gelehrt wurde, hat neuerdings auch industrielles Interesse. Nach älteren Patenten von KELLNER hat in jüngerer Zeit REGNOUF DE VAINS sich sehr um die industrielle Ausbildung des Chloraufschlusses bemüht; das Verfahren heißt in der neuesten Literatur häufig DE VAINS-Verfahren. Die Ausarbeitung einer Methode des Chloraufschlusses wurde wohl in erster Linie durch den Umstand nahegelegt, daß für das bei der Elektrolyse des Kochsalzes abfallende Chlor keine rechte Absatzmöglichkeit besteht. Bei der fabrikmäßigen Ausübung der Chlorierung ergaben sich indes große Schwierigkeiten, so daß Betriebe, die nach Patenten von DE VAINS arbeiteten, wieder stillgelegt wurden. Diese Schwierigkeiten sind jedoch neuerdings wenigstens stellenweise überwunden worden, und der Chloraufschluß gewisser schwach verholzter Faserstoffe, wie Stroh, Esparto, Sumpfgas, wird technisch durchgeführt.

Über eine italienische Fabrik, welche derartige Rohstoffe nach dem Chlorverfahren verarbeitet, hat kürzlich U. POMILLO<sup>1)</sup> einige Angaben gemacht. Die entsprechend vorbereiteten Faserstoffe werden zunächst einige Zeit mit sehr verdünnten, angewärmten alkalischen Laugen behandelt. Hernach werden sie ausgewaschen und ausgepreßt. In diesem Zustande kommen sie in die Chlorierungsgefäße; die Operation erfordert die Einhaltung spezieller Bedingungen, über welche nichts Genaueres bekannt gegeben ist. Nach Beendigung der Chlorierung werden die gebildeten gechlorten Inkrusten, daneben auch die entstandene Salzsäure, durch geeignete Nachbehandlung entfernt. Das erstellte Produkt ist gut, das Schicksal der Ablauge des Verfahrens bei dem geringen Umfang der ganzen Industrie noch kein brennendes Problem.

#### c) Der Aufschluß von Futtermitteln<sup>2)</sup>.

Stroh kann durch Entfernung oder wenigstens Verminderung seines Ligningehaltes für Fütterungszwecke erheblich geeigneter gemacht werden. Außer der Entfernung des Lignins ist auch die Entfernung der im Stroh enthaltenen Kieselsäure wichtig. Derartig behandeltes Stroh wird als aufgeschlossenes Stroh oder Kraftstroh bezeichnet.

Nach älteren Verfahren wurde Stroh in wenig rationeller Weise ganz ähnlich wie Holz mit verhältnismäßig starken Laugen unter Überdruck oder in offenen Gefäßen gekocht. In dem gewonnenen Kraftstroh sind 70—75%<sub>0</sub> der Rohfaser verdaulich, während dieser Prozentsatz im ursprünglichen Stroh nur 32—37%<sub>0</sub> beträgt; allein die Ausbeute beläuft

<sup>1)</sup> Wochenbl. f. Papierfabr. 56, 1115 (1925).

<sup>2)</sup> Vgl. H. PRINGSHEIM, Die Polysaccharide S. 107 ff., Berlin 1923.

sich durchschnittlich nur auf 58 $\frac{0}{10}$ . Dieses Verfahren ist also unwirtschaftlich. Nach dem Verfahren von E. BECKMANN behandelt man Stroh 8 Stunden in der Kälte mit der achtfachen Menge 1,5 $\frac{0}{10}$ iger Natronlauge, wodurch man ein genügend aufgeschlossenes Stroh in einer Ausbeute von etwa 80 $\frac{0}{10}$  gewinnt. Nach H. PRINGSHEIM kann man auch mit einer Lauge von 1 $\frac{0}{10}$  günstige Resultate erhalten, wenn man die Lauge 2 Stunden bei etwa 50 $^{\circ}$  einwirken läßt. Schließlich konnte auch mit Sodalösung Kraftstroh erzeugt werden. Anstatt mit Alkali kann man auch mit Kalk, wenn auch nur erheblich schlechter, aufschließen. Der Strohaufschluß hatte besonders während des Weltkrieges eine gewisse Bedeutung. Zur Verfütterung wurde das Kraftstroh meist mit Melasse vermischt. Gegenwärtig wird Kraftstroh kaum noch hergestellt. Über die Zusammensetzung von Stroh und verschiedenen Sorten Kraftstroh findet sich bei H. PRINGSHEIM nachstehende Tabelle.

Tabelle 86.

	Rohstroh	Kraftstroh 1 (8 $\frac{0}{10}$ NaOH unter Druck)	Kraftstroh 2 (Aufschluß nach Beck- mann)	Kraftstroh 3 (8 $\frac{0}{10}$ Soda, 3 Stunden gekocht)
Asche . . . . .	3,8	4,1	3,1	2,4
Rohprotein . . . . .	2,7	0,9	2,3	2,0
Wachs und Harz . . . . .	2,1	0,0	1,3	0,0
Cellulose . . . . .	39,5	56,5	48,6	52,0
Pentosane . . . . .	26,2	31,1	26,3	27,5
Lignin . . . . .	24,0	10,0	16,3	17,0

Die Verdaulichkeit des aufgeschlossenen Strohes ist nach Fütterungsversuchen rund doppelt so groß wie die des ursprünglichen. Bemerkenswert ist nun, daß sich die Zusammensetzung des Strohes nach dem Aufschluß keineswegs so sehr von dem ursprünglichen Material unterscheidet, wie man nach der großen Zunahme der Verdaulichkeit schließen möchte. Man könnte zunächst daran denken, daß die Cellulose des Strohes durch die Behandlung mit Alkali besser verdaulich geworden wäre; dies ist jedoch nach besonderen, mit Cellulose angestellten Versuchen nicht der Fall. H. PRINGSHEIM erklärt die große Steigerung der Verdaulichkeit mit einer Lockerung des Gefüges zwischen „Rohfaser und Inkrustationssubstanz“. Hierbei scheint er vor allem an ein chemisches Gefüge zu denken. Im Stroh soll das Lignin als sodalösliche Ligninsäure vorliegen, im Holz soll die freie Säuregruppe verestert worden sein. Nun zeigt aber die Tabelle 86, daß das Strohlignin nur zu einem geringen Teil in Soda löslich ist, daß die Verdaulichkeit aber trotz nicht beträchtlicher Abnahme des Ligningehaltes sehr gesteigert ist. Auch lassen sich für die Annahme einer Esterbindung im Holze keine speziellen Tatsachen ins Feld führen.

## d) Die Verzuckerung des Holzes.

Ein lange und mit vieler Mühe bearbeitetes Problem ist die Verzuckerung des Holzes. Es besteht die Möglichkeit, die im Holz enthaltene Cellulose zu Glucose aufzuspalten und die gewonnene Glucose zu Alkohol zu vergären.

In Verfolgung des technischen Zieles hat man versucht, Holz mit verdünnten Säuren bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur zu verzuckern. Es erwies sich jedoch als sehr schwierig, hierbei die günstigsten Bedingungen einzuhalten; auch machte der Verbrauch an Kohle, der zum Teil der völlig nutzlosen Erwärmung des Lignins diene, das Verfahren unrentabel. Der Befund von WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER, daß hochkonzentrierte Salzsäure in der Kälte Cellulose praktisch quantitativ in Glucose verwandelt, eröffnete einen neuen Weg zur Lösung des Problems. Mit der Ausbildung eines technisch brauchbaren Verfahrens nach diesem Prinzip hat sich A. WOHL<sup>1)</sup> schon vor der Veröffentlichung WILLSTÄTTERS sehr beschäftigt. Nach seiner Angabe reicht zur Verzuckerung der Cellulose die fünffache Menge Salzsäure aus und ist noch zulässig. Nach anderen Angaben war es nötig, zur Verzuckerung des Holzes rund die siebenfache Menge Salzsäure zu nehmen. Beim Arbeiten mit reiner Cellulose ergab sich, daß der Gehalt der Lösung an Zucker nicht über ein Prozent steigen darf, da sonst bald Reversion stattfindet, durch deren Wirksamkeit die Menge des gärfähigen Zuckers abnimmt. Insbesondere bei Holz ist dann der durch FEHLINGS Lösung nachgewiesene Zucker nur zu etwa 60% der Theorie in Alkohol zu verwandeln. Sicherlich sind in den hydrolysierten Lösungen des Holzes aber auch Pentosen vorhanden. Die Alkoholausbeute beträgt nach A. WOHL und H. KRULL etwa 18% des trockenen Holzes. Ein schwieriges Problem ist bei dem Verfahren die Wiedergewinnung der Salzsäure. Das Abdampfen ließ sich nicht in zweckentsprechender Weise vornehmen. Es wurde daher versucht, durch geeignetes Osmosieren die Aufgabe zu lösen.

Nach einem Berichte von E. HÄGGLUND<sup>2)</sup> hat in der Praxis die Diffusion im Verlaufe des Prozesses große Bedeutung erlangt. Danach wird der Holzaufschluß in Diffusionsbatterien vorgenommen; die diffundierende Salzsäure-Zuckerlösung wird wieder zum Aufschluß von neuem Material verwendet. Während die ganz frische Säure bei etwa 10—15° zur Einwirkung gelangt, wird die gesättigte salzsaure Zuckerlösung auf 20—30° gehalten. Die zuckerhaltigen Lösungen werden schließlich durch frische Salzsäure verdrängt; die Beschickung des einzelnen Diffusionsgefäßes läßt sich so auslaugen, daß schließlich der Rückstand praktisch cellulosefrei ist. Die bei 30° durch Sägespäne

<sup>1)</sup> A. WOHL und H. KRULL, Cell. 2, 1 (1921).

<sup>2)</sup> Svensk Kem. Tidskr. 35, 2; C. 1924, I, 2020.

geleitete saure Lösung fließt mit einem Zuckergehalte von 40—45% ab. Der Verbrauch an Salzsäure läßt sich durch die systematische Diffusion ganz außerordentlich herabdrücken.

Zur Aufarbeitung wird die Holzzuckerlösung im Vakuum verdampft, indem man sie unter Zuführung heißen Öles zerstäubt. Hierbei lassen sich drei Viertel der Salzsäure wiedergewinnen. Von dem rund 70% des Holzes ausmachenden Kohlehydratanteil werden 66,5% verzuckert. Hiervon fallen 4—5% der Zerstörung anheim, so daß eine Ausbeute von 61—62% des Holzgewichtes als Zucker erzielt wird. Die Ausbeute an Alkohol beträgt 34% des trockenen Holzes. Neben Alkohol läßt sich Essigsäure sowie Methylalkohol gewinnen; die Menge der ersteren beträgt 2%, die des letzteren 1% vom Holzgewichte.

Das hinterbleibende Salzsäurelignin enthält erhebliche Mengen Salzsäure adsorbtiv gebunden; 1 kg Rückstand hält ca. 800 g Salzsäure zurück. Durch geeignete Auslaugung kann man aus den Rückständen eine Salzsäure von 38—39% wiedergewinnen. Der Rückstand enthält 15% Trockensubstanz, ist leicht durch Auspressen auf 45% Trockensubstanz zu bringen und in diesem Zustande ohne Schwierigkeiten zu trocknen. Mit 12% Wasser läßt er sich zu Briquets von 5500—6000 Kalorien Heizwert pressen. Auch läßt sich aus ihm eine gute Adsorptionskohle gewinnen.

#### e) Theorie des Aufschlusses zur Entfernung von Lignin.

Diejenigen Industrien, welche ligninhaltige Rohstoffe unter Entfernung des Lignins aus der ursprünglichen Zellwand aufarbeiten, gestatten eine gemeinsame theoretische Behandlung. Zwei Punkte sind hier vor allem zu berücksichtigen, nämlich die natürlichen Bindungsverhältnisse der gewachsenen Membranen sowie die chemischen Umsetzungsmöglichkeiten der einzelnen Membranbausteine.

Die natürliche Zellwand stellt eine Einheit dar, die aller Wahrscheinlichkeit nach in der Hauptsache durch rein mechanische Zusammenfügung oder, wie man es nannte, gegenseitige Durchwachsung der einzelnen chemisch definierten Wandbausteine zustande gekommen ist. Diese biologische Einheit zeigt jedoch gegen chemische und biochemische Einflüsse eine Widerstandskraft, welche durch Summierung der Eigenschaften der einzelnen Membrankomponenten nicht ohne weiters abzuleiten ist. Zur Deutung dieser Verhältnisse sei von der grundlegenden modernen Feststellung ausgegangen, wonach die gewachsene Cellulosefaser kristalline Struktur besitzt. Demnach müssen die Elementarteilchen des Raumgitters der Cellulose in ihren mathematisch zu kennzeichnenden Lagen von Kräften festgehalten werden, welche in ihrer Größenordnung den kristallbildenden Kräften sehr nahe kommen. Die potentielle Energie dieser Kräfte ist übrigens nicht nach allen Richtungen hin gleich, die Cellulosefaser ist anisotrop.

Die Zellwand, welche ursprünglich fast nur aus Cellulose besteht, wird späterhin durch Bewirkungen verändert, von denen vor allem drei wichtig sind. Es kann die Faser durch Anlagerung (Apposition) von Bausteinen, durch Einlagerung (Intussusception) solcher oder durch chemische Verwandlung der ursprünglichen Elementarteilchen wachsen und ihren Charakter ändern. Im Anfang der Entwicklung dürfte hauptsächlich Anlagerung, späterhin besonders Einlagerung und Umwandlung ins Spiel treten. Von den eingelagerten Bausteinen sowie von denen, welche durch Umwandlung chemischer Art aus den ursprünglichen Elementarteilchen der Cellulose entstanden sind, müssen wir uns vorstellen, daß sie im Raumgitter des langsam wachsenden Micellverbandes solche Stellen einnehmen, welche sonst von Elementarteilchen der Cellulose selbst besetzt wären. Mit dieser Annahme stimmt überein, daß das Röntgenbild des Holzes dem der Cellulose gleich ist. Infolgedessen werden sie in ihrer Lage auch von Kräften festgehalten, welche von gleicher Größenordnung sind wie diejenigen, durch deren Wirkung die einzelnen Elementarteilchen der Cellulose in ihrer gegenseitigen Anordnung fixiert werden.

Angelagerte Stoffteilchen werden leichter entfernt als eingelagerte und umgewandelte; junge Membranen sind leichter aufzuschließen als ältere, Stroh leichter als Holz. Schwieriger sind eingelagerte und umgewandelte, kurz solche Teilchen zu entfernen, welche von Gitterkräften beeinflußt werden. Zur Lockerung und Aufhebung dieser natürlichen Bindungsverhältnisse sind Gegenkräfte nötig, welche durch Erhöhung von Druck und Temperatur geliefert werden können. Die Druckkraft kann als äußerer Druck oder als Lösungs-Binnendruck gegeben sein. Die Wirkung der Druckkräfte wird dadurch begünstigt, daß die Einlagerung isotroper Elemente in einen ursprünglich anisotropen Aufbau — eine Art Pseudomorphose — die Festigkeit der Faser beeinträchtigt hat.

Nach der Aufhebung des natürlichen Strukturverbandes vermögen die einzelnen Wandbausteine ihrer Eigenart entsprechende chemische Umsetzungen einzugehen. Selbstredend ist es denkbar, daß die Aufhebung der Membranstruktur auch von vornherein nicht durch mechanische, sondern durch chemische Kräfte geleistet wird. Allein die Unterscheidung zwischen den beiden Stufen des Aufschlusses ist auch in letzterem Falle möglich.

Die Cellulose gibt nach Zerstörung des Wandgefüges ihre charakteristischen Reaktionen und kann auch der Hydrolyse unterliegen. Das Lignin vermag mit seinen Hydroxylgruppen in alkalische Lösung zu gehen. Die Erfahrungen beim Aufschluß der Futtermittel zeigen, daß die Aufhebung der natürlichen Bindungsverhältnisse zwischen den Wandbausteinen keineswegs sogleich von chemischen Umsetzungen der einzelnen Bausteine begleitet sein muß. Der Ligningehalt des mit Soda auf-

geschlossenen Strohs liegt nicht sehr erheblich unter dem Ligningehalt des ursprünglichen Strohs; und trotzdem verhält sich auch dieses Stroh physiologisch „aufgeschlossen“. Die Hydroxylgruppen, welche die Löslichkeit des Lignins in Alkalien bedingen, können Phenolgruppen oder Carboxylgruppen sein, sie können im genuinen Lignin vorhanden oder erst unter den Bedingungen der Präparation entstanden sein; soweit Oxycarbonsäuren oder Polyphenole vorliegen, kann Löslichkeit in Soda möglich sein. Die Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten kann derzeit kaum getroffen werden und wird vielleicht auch nicht in allen Fällen dieselbe sein. Endlich sei darauf hingewiesen, daß die Sodalöslichkeit des Lignins junger Zellwände und die teilweise Sodalöslichkeit des Strohlignins in Parallele gesetzt werden kann mit dem ursprünglich geringen Methoxylgehalt des Lignins, der erst mit dem Alter ansteigt, sowie mit der Sodalöslichkeit von Polyphenolen.

Häufige theoretische und experimentelle Behandlung hat das Schicksal des Lignins beim Sulfitkochprozeß gefunden. Den Chemismus dieses Prozesses erklärt P. KLASON durch das Vorhandensein des Acroleinkomplexes im Lignin. Da diese Annahme nicht alle Beobachtungen zu deuten erlaubt, nimmt er neben dem Acroleinlignin auch ein Carboxyl-lignin an. Und da auch noch nach dieser Annahme Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Erfahrung bestehen, schließt er weiters auf eine Acrylalkoholgruppe und läßt das Acroleinlignin bald nur mit dem Acroleinkomplex, bald auch mit dem Acrylalkoholkomplex schweflige Säure in fester Form binden, wobei dann manche Ligninsulfonsäurepräparate Gemische von Mono- und Disulfonsäuren des  $\alpha$ -Lignins sein sollen. Die Aldehydgruppe des  $\alpha$ -Lignins ist dann für die lockere Bindung von schwefliger Säure verfügbar. Diese Theorie betrachtet, wie man sieht, den Sulfitkochprozeß als bedingt durch eine einzige geringfügige Gruppe des großen Ligninmoleküls, als unabhängig von der Hauptmenge dieses Moleküls; auch ist sie unmittelbar nur auf den Sulfitkochprozeß anwendbar. Man vergleiche übrigens auch S. 285.

Demgegenüber erblicke ich im Sulfitkochprozeß nur einen, wenn auch freilich den praktisch wichtigsten, Sonderfall des Aufschlusses überhaupt. Zur Erklärung der eigentümlichen Verhältnisse beim Sulfitkochprozeß<sup>1)</sup> wurde hervorgehoben, daß phenolische Hydroxylgruppen gegenüber Bisulfiten in ihrer tautomeren Form als Ketongruppen reagieren können. Bei Gegenwart von Bisulfit ist die Umlagerung der Enol- in die Ketoform besonders begünstigt, da die Umsetzung zwischen Carbonylgruppe und Bisulfit dem Gleichgewichte ständig die Ketoform entzieht und dadurch einen weiteren Anteil der Enolform zur Verwandlung in die Ketoform veranlaßt. Carbonylgruppe und Bisulfit treten miteinander zu einer Keton-Bisulfitverbindung zusammen. Die Eigenschaften derartiger,

<sup>1)</sup> B. 54, 484 (1921).

aus Phenolen und Natriumbisulfit entstehender Verbindungen sind neuerdings eingehender untersucht worden<sup>1)</sup>.

Durch die Festlegung des Phenolhydroxyls in der tautomeren Form entstehen nun echte doppelte Kohlenstoffbindungen im Molekül des Lignins. Aus der Atomgruppierung  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{COH}$  wird so die Atomgruppierung  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}$ . Diese vermag nunmehr nicht nur mit ihrer Carbonylgruppe, sondern auch mit der Gruppe  $\text{CH}=\text{CH}$  Natriumbisulfit zu addieren und gibt so Anlaß zur Bildung sehr schwer zersetzlicher gesättigter Sulfonsäuren. Die Möglichkeit, daß aus dem Lignin echte Sulfonsäuren entstehen, ist also nach dieser Theorie durch den Umstand gegeben, daß Lignin Phenolhydroxyl enthält, welches der Umlagerung in seine Ketonform fähig ist. Zur Verwirklichung dieser Möglichkeit muß zunächst die tautomere Form durch Addition von Sulfit festgelegt werden. Aus den gebildeten Keton-Bisulfitverbindungen entstehen dann weiterhin durch Addition an doppelte Kohlenstoffbindungen Sulfonsäuren.

Die Haftfestigkeit der an verschiedenen Stellen des Moleküles sitzenden schwefligen Säure ist nun aber sehr verschieden. Die an der Carbonylgruppe sitzende schweflige Säure ist bedeutend leichter abspaltbar als die an die doppelte Kohlenstoffbindung getretene. Daraus folgt dann weiterhin die Möglichkeit, daß sich die Bisulfitverbindungen derartiger Keton-Sulfonsäuren wiederum zersetzen, indem sie das locker gebundene, nicht aber das fest gebundene Bisulfit wieder abspalten. Hierdurch wird die weitere Umlagerung der ursprünglichen Phenolverbindung eher begünstigt als verzögert; denn die Sulfonsäure vermag die Umlagerung des Enols in das Keton keineswegs zu beeinflussen, möglichst hohe Konzentration der schwefligen Säure bzw. des Bisulfits begünstigt aber diese Umlagerung zweifellos. Infolge dieser Verhältnisse ist dann die Möglichkeit gegeben, daß im Endprodukte der Umsetzung locker gebundenes Bisulfit nur in geringer Menge anwesend ist, obwohl nach der Auffassung der Theorie gerade die lockere Bindung von Bisulfit an Carbonyl den Prozeß eingeleitet hat und dieser ohne diese Einleitung sich nicht hätte abspielen können.

Abgesehen von allgemeinen Erwägungen sei noch auf einige spezielle Erfahrungen hingewiesen, welche mit der hier dargelegten Theorie in Einklang stehen. Die Ligninsulfonsäuren sind auch im isolierten Zustande der lockeren Bindung von Sulfit fähig; und zwar kann maximal soviel Schwefel locker gebunden werden, wie bereits in fester Bindung vorhanden ist. Damit steht die kürzlich gemachte Feststellung von E. HÄGGLUND und BJÖRKMANN<sup>2)</sup>, daß bei der Sulfitkochung höch-

<sup>1)</sup> B. 52, 2281 (1919); 53, 886 (1920); 54, 245, 249 (1921); 55, 658 (1922); 57, 1225 (1924).

<sup>2)</sup> Svensk Kem. Tidskr. 36, 133; C. 1925, I, 590.

stens 3,5 g schweflige Säure pro 100 g Holz lose gebunden werden kann, in Einklang. Diese schweflige Säure ist nicht durch Jod titrierbar; und ihre Abspaltung durch kalte Alkalien geht so langsam vor sich, wie dies für Phenol-Bisulfite bekannt ist. Aus Aldehyd-Bisulfiten wird die schweflige Säure viel schneller, nämlich in etwa 15 Minuten, abgespalten. Dasselbe gilt übrigens auch schon für die Anlagerung der schwefligen Säure, welche bei Aldehyden sehr schnell, bei Ketonen und Phenolen überaus langsam erfolgt.

## 2. Die Verwertung ligninhaltiger Ablaugen<sup>1)</sup>.

### a) Die Schwarzlauge.

Die Ablaugen der Natronzellstofffabrikation, die sogenannten Schwarzlaugen, werden derzeit meistens nur zur Regenerierung des Ätznatrons aufgearbeitet. Die Heizkosten der Regeneration werden durch die im Laufe der Aufarbeitung durchgeführte Verbrennung der organischen Substanzen größtenteils gedeckt. Gegenüber dem Vorteil, daß die Ablauge hierbei doch erschöpfend aufgearbeitet wird, ist es offenbar ein schwerer Mangel, daß organische Anteile, deren Menge rund 60% der Holzsubstanz ausmacht, einfach verbrannt werden. Beim Sulfatverfahren ist übrigens auch die Laugenregeneration durch Verbrennung mit der Entwicklung entsetzlicher Gerüche verbunden.

Die bessere Ausnützung der organischen Bestandteile der Schwarzlauge bildet heute noch eine Aufgabe der Zukunft. In der Patentliteratur sind Angaben über die Gewinnung organischer Nebenprodukte, wie Terpentinöl, Aceton, Methylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure, enthalten. Die Wege zur Erreichung der angestrebten Ziele sind naturgemäß sehr mannigfach. Die einzelnen Patente stellen die Anwendung nachfolgender, irgendwie variiertes Arbeitsgrundsätze dar. Zur Aufarbeitung kann man eindampfen, man kann aussalzen, ausfrieren lassen, Elektrolyse, Dialyse, bakterielle Einwirkung, endlich chemische Umsetzungen heranziehen. Besonders aussichtsreich erscheint die Anwendung einer Art Druckerhitzung der Schwarzlaugen, wobei nach Angabe der Patentinhaber F. BERGIUS und E. HÄGGLUND<sup>2)</sup> durch Erhitzen auf 250—300° und 50 Atm. die Hauptmenge der organischen Produkte schon nach kurzer Zeit vollständig in kohliger Form ausfällt und nebenbei reichlich Aceton und Methylalkohol gewonnen werden.

### b) Die Sulfitablauge<sup>3)</sup>.

Die Verwertung der Sulfitablauge ist wohl eines der wichtigsten Probleme der Zellstoff-Industrie. Ursprünglich begnügte man sich

<sup>1)</sup> Vgl. A. SCHROHE, Die Verwertung der Zellstoffablaugen (Patentliteratur 1912—1924), Berlin 1925.

<sup>2)</sup> Vgl. M. MÜLLER, Literatur der Sulfitablauge, Berlin 1911; ferner das bereits genannte Buch von SCHROHE.

<sup>3)</sup> D. R. P. 311933, Kl. 55 b.



damit, die mit den Kocherabgasen entweichende schweflige Säure wieder zu gewinnen, während die Sulfitlauge selbst einfach in die Wasserläufe abfloß. Dieses Verfahren verbietet sich heute schon durch die Rücksicht auf die Wasserläufe.

Sulfitablauge fällt in ungeheurer Menge ab. Da man auf die Tonne Zellstoff 10—12 cbm Ablauge rechnen muß, erhält man z. B. für Deutschland eine Zahl von mehreren Millionen cbm im Jahr. Was die Zusammensetzung der Lauge betrifft, so enthält sie 9—11% ihres Gewichtes an Trockensubstanz; von dieser Trockensubstanz sind etwa 90% organisch. Schweflige Säure, Zucker, Polysaccharide und Ligninsulfonsäuren sind die Stoffe, deren Verwertung das Problem der Sulfitablauge bildet. Von dem Schwefelgehalte der Lauge, der etwa 0,5% beträgt, ist der größere Teil in fester organischer Bindung. Ungefähr ein Fünftel bis ein Drittel des Gesamtschwefels findet sich in der Lauge in Form freier oder lose gebundener schwefliger Säure; den Hauptteil dieser Menge macht die lose gebundene Säure aus. Die Menge des Zuckers in der Lauge beträgt etwa 1—1,5%. Über Art und Menge der Polysaccharide ist nichts genaues bekannt. Den Hauptanteil der Trockensubstanz stellen die Ligninsulfonsäuren, indem sie etwa 5—6% der Lauge, 50—60% des Trockengehaltes bilden.

Eine Verbrennung der organischen Substanzen der Ablauge, wie sie beim Natronverfahren geübt werden kann, kommt hier kaum in Frage. Der Verwertung der Sulfitablauge muß in den allermeisten Fällen ihre Einengung vorangehen, deren Heizkosten die weitere Fabrikation meist unerträglich belasten. Auch abgesehen davon erfordert die Operation besondere Apparaturen, da die sauren Substanzen der Lauge Metalle angreifen und die Laugen beim Eindampfen schäumen. Im einzelnen kommen bei der Aufarbeitung dieselben Prinzipien in Frage, wie sie bei der Schwarzlauge angegeben worden sind. Von größerer Bedeutung sind für die Aufarbeitung der Sulfitlauge chemische Umsetzungen, welche mit den verschiedenen definierten Bestandteilen der Lauge vorgenommen werden können.

Von den Substanzen der Ablauge wird die schweflige Säure zum Teil schon während des Kochprozesses in Form der Übertreiblauge wiedergewonnen. Neuerdings isoliert man aus den Abgasen der Kocher auch Cymol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : (\text{CH}_3)_2$ , eine wertvolle Substanz, welche für die meisten Verwendungsweisen aromatischer Kohlenwasserstoffe herangezogen werden kann. Die schweflige Säure in der nach Beendigung der Kochung abfließenden Lauge wieder zu gewinnen, ist nicht leicht. Auch soweit sie nicht in den Ligninkomplex unter Bildung der Ligninsulfonsäuren eingetreten ist, ist sie doch nur zu einem kleinen Teile in freier Form enthalten. Ihrer Hauptmenge nach befindet sie sich in der Bindungsform von carbonyl-schwefliger Säure. Dies

wurde schon vor Jahren in einer ausgezeichneten Untersuchung von W. KERF<sup>1)</sup> nachgewiesen. In der betreffenden Abhandlung wird Bindung an Zucker angenommen. Auf Grund verschiedener Umstände scheint mir Bindung an den Ligninkomplex wahrscheinlicher zu sein. Die Anwesenheit locker gebundener schwefliger Säure ist leicht zu zeigen, indem man zunächst die Jodzahl der Sulfitablauge bestimmt, sodann eine Probe der Ablauge einige Minuten mit Kalilauge kocht, ansäuert und wieder titriert. Man kann hierbei eine gewaltige Steigerung der Jodzahl feststellen. In der Praxis hat sich die locker gebundene schweflige Säure schon immer nachteilig bemerkbar gemacht; Sulfitlauge, welche sorgfältig neutralisiert worden war, spaltete bei der Verdampfung freie Säure ab, indem einfach die einbasische carbonyl-schweflige Säure in die zweibasische schweflige Säure überging. Die Einsicht in die Eigenschaften der carbonyl-schwefligen Säure gestattet es, Wege zu ihrer Zerlegung und damit zur Gewinnung der gesamten locker gebundenen schwefligen Säure der Ablauge zu erkennen.

Der in der Ablauge enthaltene Zucker ist, soweit er gärfähig ist, schon seit mehr als einem Jahrzehnt Gegenstand technischer Verwertung; aus ihm gewinnen mehrere Fabriken Alkohol, den sogenannten Sulfit-sprit<sup>2)</sup>. Zur Durchführung der Gärung wird die Lauge, sowie sie aus den Kochern abläuft, neutralisiert und durchlüftet — schweflige Säure ist ein Hefegift! — sodann noch mit Nährstoffen versetzt und in Gärbottichen nach Hinzufügung ausgewählter Hefesorten vergoren. Es ist kontinuierliche Gärung möglich. Der Sulfit-sprit enthält außer Äthylalkohol eine große Zahl von Verunreinigungen, wie Fuselöl, Acetaldehyd, leider auch Methylalkohol, läßt sich aber doch bei dem heutigen Stande der Destillierkunst für technische Zwecke genügend reinigen.

Durch die Vergärung zu Sulfit-sprit wird übrigens nur 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Ablauge oder etwa 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Trockengehaltes verarbeitet. Neben den einfachen Hexosen, welche nach den Ausbeutezahlen allein den Spirit liefern, müssen in der Ablauge auch noch Polysaccharide anwesend sein. Versuche, diese durch Einwirkung von Säuren in einfachen Zucker zu verwandeln, um so die Menge der gärfähigen Substanzen in der Lauge zu erhöhen, blieben jedoch bisher erfolglos; ja, auch die Kupferzahl der Ablauge läßt sich durch saure Hydrolyse nur ganz unwesentlich steigern. Eine genauere Untersuchung der Polysaccharide der Ablauge wäre wünschenswert. Bei manchen Verwertungsmöglichkeiten, welche für Sulfitablauge vorgeschlagen wurden, kommt wohl vor allem deren Gehalt an einfachen Zuckern sowie Polysacchariden in Betracht; so z. B.,

<sup>1)</sup> W. KERF und P. WÖHLER, Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte (Berlin) **32**, 120 (1909).

<sup>2)</sup> E. HÄGGLUND, Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol, Braunschweig 1915; vgl. auch HEINZELMANN, Papierfabr. **24**, 398 (1922).

wenn die Lauge als Futtermittel verwendet werden soll, indem sie nach dem Neutralisieren und Klären unter vermindertem Druck stark eingeengt und vermischt mit Kleie, Trockenschnitzel oder Trockentreber verfüttert wird. Auch der Vorschlag einer Verwendung von Sulfitablauge als Appretur- oder Schlichtemittel knüpft vielleicht an den Polysaccharidgehalt an.

Den quantitativ stärksten Anteil am Trockengehalte der Lauge haben jedoch die Ligninsulfonsäuren. Zufolge ihres Phenolcharakters sind für sie die verschiedensten fabrikatorischen Anwendungsmöglichkeiten aromatischer Hydroxylverbindungen ins Auge gefaßt worden. Sie sollen als Kupplungskomponenten für Azofarben verwendet werden können; vermutlich entsprechen jedoch die so gewinnbaren Produkte bisher nicht den hohen Anforderungen, die man derzeit an die Echtheitseigenschaften organischer Farbstoffe stellt. Auch als Ausgangsmaterial für Schwefelfarbstoffe kommt Sulfitablauge in Betracht. Ebenso beruht die Möglichkeit, Sulfitablauge zur Herstellung von Kunstharzen nach Art des Bakelits heranzuziehen, auf der Anwesenheit von Lignin in der Lauge. Freilich ist auch für diese Verwendung zu sagen, daß die Kunstharzindustrie hochwertige Produkte nur aus sehr reinen, möglichst farblosen Phenolen herzustellen vermag; dagegen sind die Ligninsulfonsäuren an sich gefärbt und dunkeln überdies leicht nach. Wohl die aussichtsreichste Verwendungsmöglichkeit der Ligninsubstanzen besteht jedoch in der Verarbeitung der Sulfitablaugen zu Gerbextrakten. Es ist schon lange bekannt, daß vorsichtig eingeengte und womöglich vom Kalk befreite Sulfitablauge einen Extrakt darstellt, dessen Trockensubstanz zu einem erheblichen Teile von tierischer Haut aufgenommen wird. Eine echte Gerbung ist jedoch mit diesem Vorgange nicht verbunden. Daher wurden derartig bereitete Gerbextrakte auch mehr zum Füllen (Rendementsverbesserung) als zum Gerben verwendet. Die Anwendung von Sulfitextrakten in Kombination mit echten Gerbstoffen bot für den Gerber auch den Vorteil, daß verschiedene schwer lösliche natürliche Gerbstoffe sich beim Vermischen mit Sulfitextrakt weit besser auflösen. Neuerdings ist es nun auf Grund der Erfahrungen, die beim Studium der Hydrolyse von Ligninsulfonsäuren mit Erdalkalien gewonnen wurden, allem Anscheine nach möglich gewesen, aus Sulfitablauge Extrakte mit echter Gerbwirkung herzustellen, deren wirksamer Bestandteil in der auf S. 137 ff. beschriebenen Gerbsäure der Katechugruppe sowie ähnlichen Substanzen besteht. Die Vorschrift für die praktische Herstellung dieses Extraktes findet sich im D. R. P. 420 802 niedergelegt. Über Erfahrungen mit solchen Extrakten hat P. EHRENSTEIN<sup>1)</sup> berichtet.

Für mancherlei Verwendungsarten, zu welchen die Patentliteratur Sulfitablauge heranziehen will, eröffnet der vorwiegend kolloidale Charakter ihrer Trockensubstanz die Möglichkeit; so sollen aus Sulfitablauge

<sup>1)</sup> HÖNIG-Festschrift S. 47.

Klebstoffe, Bindemittel, Appreturmittel u. a. m. erzeugt werden. Die organische Gesamtsubstanz der Sulfitablauge soll weiterhin als Düngemittel verwendet werden. Eine aussichtreichere Verwertungsmöglichkeit bietet allem Anscheine nach die Verarbeitung von Sulfitablauge zu aktiver Kohle; die adsorbierende Kraft der Sulfitkohle wird als sehr gut bezeichnet. Auch die Verarbeitung von Sulfitablauge zu Brennstoffen, sowie die zersetzende Destillation oder Schmelze ihrer Extraktstoffe ist in der Patentliteratur behandelt.

Von allen diesen verschiedenartigen Verwendungsmöglichkeiten haben indes derzeit allem Anscheine nach nur wenige industrielle Bedeutung. Wichtig ist die Herstellung von Sulfitspirit sowie von Gerbeextrakten aus der Sulfitablauge; aber auch diese beiden Verarbeitungsweisen, die übrigens sehr gut miteinander verbunden werden können, erfassen derzeit nur einen kleinen Teil der zur Verfügung stehenden Sulfitablauge.

### 3. Zur Analyse ligninhaltiger Industrieprodukte.

Die Bestimmung des Lignins in Industrieprodukten erfolgt grundsätzlich nach den Verfahren von Abschnitt 1 des 3. Kapitels. Angesichts des meist geringen Ligningehaltes der in Frage kommenden Stoffe werden die indirekten Methoden bevorzugt. Von diesen kommen besonders die Chlormethode, die Salpetersäuremethode sowie die Methoxylbestimmung nach FELLEBERG in Betracht.

Die Ligninbestimmung in Zellstoffen hat Bedeutung für die Betriebskontrolle der Cellulosefabrik sowie für die Bewertung des gewonnenen Zellstoffes. Ein „weicher“ Zellstoff, der wenig Lignin enthält, ist gut bleichbar, ein „harter“ Zellstoff enthält mehr Lignin und ist für bestimmte Verwendungszwecke weniger gut geeignet. Über Einzelheiten der Betriebskontrolle und der Bewertung der Zellstoffe vergleiche man Spezialliteratur<sup>1)</sup>. Die Ligninbestimmungsmethoden sind natürlich auch bei der Bewertung der Rohmaterialien der Kunstseide und mancher Explosivstoffe brauchbar.

Auch in der Papierindustrie kommt es häufig darauf an, die Menge des in Papier enthaltenen Lignins kennen zu lernen. Zur Bestimmung von Holzschliff in Papier bedient man sich meist kolorimetrischer Methoden; insbesondere wird zu diesem Zwecke WURSTERS Reagens, Dimethyl-p-phenylendiamin, empfohlen. Als Vergleichsobjekte verwendet man entweder Papiere bekannten Holzschliffgehaltes oder Farbtafeln. Die Genauigkeit des Verfahrens wird durch viele Umstände beeinträchtigt. Über Einzelheiten der Papierprüfung sei ebenfalls auf Spezialliteratur verwiesen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. C. G. SCHWALBE und R. SIEBER, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papier-Industrie, Berlin 1922.

<sup>2)</sup> Vgl. W. HERZBERG, Papierprüfung, Berlin 1921.

## Namenverzeichnis.

- ABDEHOLDEN 289.  
 ALLEN 4.  
 AMBRONN 241.  
 AMSLER 124.  
 ANDERZÉN 61, 104, 111.  
 ANDREWS 249.  
 ARNDT 43, 228.  
  
 BAeyer 11, 186.  
 BALTZER 289.  
 BAMBERGER 70.  
 BARGER 68, 111.  
 BAUMANN 86, 160.  
 BEADLE 283.  
 BÉCHAMP 29.  
 BECKER 49, 50, 71, 72, 79.  
 BECKMANN 38, 39, 61, 62,  
 68, 86, 129, 149, 199,  
 211, 245, 292, 303.  
 BELTZER 17.  
 BENEDIKT 70.  
 BENNECKE 243.  
 BERGÉ 9.  
 BERGSTRÖM 34, 41.  
 BERGIUS 124, 271, 272, 309.  
 BERTHELOT 118, 267.  
 BERTRAND 4.  
 BERZELIUS 267.  
 BETTELHEIM 58, 137.  
 BEVAN 17, 43, 45, 53, 73,  
 79, 95ff., 107, 108, 252,  
 283, 289, 300.  
 BJÖRKMANN 131, 148, 308.  
 BODDING-WIGER 122, 258.  
 BODNAR 243.  
 BRACONNOT 27.  
 BRÄUNLICH 255.  
 BRAY 249.  
 BRÉLAZ 36, 301.  
 BRIGGS 53.  
 BRÖTZ 60, 75, 76, 155.  
 BUCHERER 54.  
 BÜHLER 41.  
 BÜHN 21, 52.  
 BURGERSTEIN 208, 215.  
  
 CASPARIS 7, 223, 290.  
 CHRYSTALL 108.  
 CLAYTON 233.  
 COMBES 16.  
 CONRAD 270.  
 CORELLI 15.  
 CRAMER 158.  
 CROCKER 17, 169.  
 CROSS, C. F. 17, 36ff., 43,  
 45, 53, 73, 79, 95ff.,  
 107, 108, 139, 177, 252,  
 283, 289, 301.  
 CROSS, W. 79.  
 CUNNINGHAM 103, 283.  
 CZAPEK 12, 163, 169.  
  
 DAFERT 246.  
 DANGEVILLÉ 31.  
 DECANDOLLE 3.  
 DECKER 301.  
 DENIGÉS 20.  
 DENIS 56.  
 DIWALD 5, 32, 63, 66, 84,  
 87, 88, 92, 97, 111, 137,  
 141, 174, 234.  
 DONATH 255, 258.  
 DORE 73.  
 DORÉE 36, 63ff., 87ff., 90,  
 94, 98, 100, 102, 103,  
 106, 108, 118, 139, 177,  
 194, 283ff.  
 DUYSSEN 19.  
  
 EHRENSTEIN 312.  
 EHRlich 5, 233ff.  
 ELLER 266, 268.  
 ELLRAM 10.  
 ELSNER 92.  
 ENGELSTAD 36ff., 139,  
 177, 301.  
 ERDMANN, E. 15, 146,  
 289.  
 ERDMANN, H. 15.  
 EULER, A. CLEVE v. 45,  
 216, 245, 293.  
 EWART 11.  
  
 FAGERLIND 34, 41.  
 FEHLING, 17, 65, 108, 132,  
 183.  
 FELLEBERG 5, 20, 52,  
 232, 251, 279, 280, 288,  
 313.  
 FIERZ-DAVID 123ff. 287.  
 FIGUIER 4.  
 FISCHER, E. 15.  
 FISCHER, F. 60, 70, 99,  
 111, 116, 141ff., 151ff.,  
 174, 195, 208, 248, 257,  
 259ff., 280.  
 FLECHSIG 28.  
 FLEMING 172.  
 FOLIN 56.  
 FRÉMY 2.  
 FREUDENBERG 293.  
 FRIEDRICH 5, 32, 63, 66,  
 84, 87, 88, 92, 97, 111,  
 116, 137ff., 141, 174,  
 234, 257.  
 FROMHERZ 4.  
  
 GAY-LUSSAC 1.  
 GAULIS 60, 159.  
 GEISSLER 43, 228.  
 GERTZ 7.  
 GIERISCH 55, 58, 175, 176.  
 GJOKIČ 208, 209.  
 GOTTLIEB 70.  
 GRAFE 8, 15, 164, 173,  
 283.  
 GRANDMOUGIN 8, 11ff.  
 GRAUMANN 3, 43, 44.  
 GRÜSS 17, 32, 105.  
 GUNKEL 60, 83, 106, 129.  
 GUTHZEIT 270.  
  
 HAAG 44, 228.  
 HAARMANN 169.  
 HABER 241.  
 HABERLANDT 217.  
 HÄGGLUND 30, 31, 38, 52,  
 60, 65, 89, 90, 97, 130,

- 141, 146, 174, 176, 177,  
186, 194, 198, 287, 288,  
304, 308, 309, 311.  
HALL 36, 63ff., 87ff., 94,  
98, 100, 102, 106, 108,  
118, 139, 148, 177, 186,  
194, 284ff.  
HANAUSEK 245.  
HANNIG 123.  
HARTIG 219, 245.  
HAYNES 232.  
HEGLER 9, 10.  
HEIDENSTAM 151.  
HEINZELMANN 311.  
HELLER 17.  
HERMANN 148.  
HERZBERG 313.  
HERZOG 41.  
HESS 241.  
HEUSER 4, 31, 45, 49, 60,  
75, 76, 83ff., 96, 97,  
106, 129, 146ff., 155,  
176.  
HILLMER 41, 63, 66, 101.  
HINTIKKA 90.  
HOCHFELDER 85.  
HÖNIG 28, 34, 63, 64, 111,  
137ff., 149ff., 177.  
HOFFNER 243.  
HOLMBERG 38, 61, 84,  
104, 105, 111, 129, 149,  
177, 28 2.  
HONSIG 44, 46, 109.  
HOPPE-SEYLER 151, 267.  
HUGERSHOFF 124.  
  
IHL 10, 12ff., 169.  
IHLOW 43, 228.  
  
JONAS 196ff., 269, 286,  
291.  
JOST 243.  
  
KALB 29ff., 41ff., 118ff.,  
194, 269.  
KARRER 4, 43, 97, 122,  
248, 258.  
KELLNER 300ff.  
KERENYI 55.  
KERP 311.  
KIRPAL 21, 52.  
KLASON 25, 28, 32, 35, 41,  
48, 50, 59, 63, 65ff., 79,  
80, 84, 87, 89ff., 105,  
140, 146, 151ff., 173ff.,  
184ff., 198ff., 261,  
280ff., 288ff., 307.  
KLEIN 36.  
KLINGSTEDT 58, 175, 176.  
KÖNIG, F. 24, 63, 69, 104.  
KÖNIG, J. 24, 28ff., 49,  
50, 59, 60, 71, 77, 110,  
196, 200, 226ff., 252,  
256, 280, 289, 291.  
KOLTHOFF 239.  
KOMATSU 251.  
KRAIS 95.  
KRAUSE 98.  
KRÖBER 45, 58, 59, 72,  
176.  
KRULL 31, 48, 50, 304.  
KÜBEL 245.  
KÜRSCHNER 30, 60, 67,  
160, 161.  
KÜSTER 165ff., 186, 245,  
285.  
  
LANGE, G. 3, 24, 41, 61,  
118, 146, 177.  
LANGE, M. 173.  
LANT 263.  
LEGELER 42, 279.  
LEHMANN 38ff., 61ff., 86,  
129, 149, 211.  
LEHNE 290.  
LEON 220, 222.  
LEOPOLD 268.  
LEWAKOWSKY 15.  
LIEBERMANN 165.  
LIECHTENSTEIN 251.  
LIESCHE 38ff., 61ff., 86,  
129, 149, 211, 245.  
LINDBOM 84.  
LINDSEY 63, 98.  
LING 234.  
LINSBAUER 208.  
LIPPMANN 12, 244, 271.  
LISSE 248.  
  
MÄULE 16, 95, 207.  
MAGNUS 79, 85.  
MALYOTH 43, 44.  
MANGIN 209, 225.  
MARCUSSON 258, 267ff.,  
287.  
MATTIROLO 10.  
MC ILHINEY 207.  
MC LEOD 155.  
MEHTA 50, 56, 65, 229ff.,  
248.  
MELANDER 35, 63, 64, 69,  
89, 149, 177.  
MERCK 267, 268.  
MERLAU 45.  
MERRIMAN 100.  
MEZ 204.  
MICHAELIS 239.  
MIKLAUZ 246.  
MILLON 16, 81, 165.  
MITSCHERLICH 300, 301.  
MOLISCH 9, 110, 207, 216,  
227.  
MÜLLER, H. 95.  
MÜLLER, M. 309.  
  
NÄGELI 240.  
NANYI 234.  
NESSLER 16.  
NEUMANN 53, 185.  
NICKEL 8, 15, 169.  
NIGGL 10.  
NORLIN 151.  
NORRIS 233.  
  
ODÉN 265, 267, 270.  
OMELIANSKY 247.  
ORSAT 112.  
OST 28.  
OSTWALD, W. 69.  
  
PALADIN 243.  
PALOHEIMO 30, 50.  
PASCHKE 40, 61, 98, 102.  
PATON 234.  
PAYEN 2ff., 44.  
PFEFFER 222.  
PHILLIPS 100.  
PHILIPPOVITCH 271.  
PICTET 36, 60, 158ff.,  
257, 261, 288, 301.  
PIUTTI 12.  
PLUGGE 165.  
POMILIO 302.  
POPE 172.  
PORAI-KOSCHITZ 3.  
POTMEŠIL 53.  
POTONIÉ 254.  
POTTER 173.  
POUMAREDE 4.

- POWELL 39, 41, 61, 63, 65,  
 84, 86, 88, 97, 100, 200.  
 PRINGSHEIM, H. 61, 79,  
 85, 250, 303.
- QUASEBARTH** 284.
- RACIBORSKI** 15.  
**RAST** 68, 111.  
**REBEK** 36.  
**REINHARDT** 243.  
**RÖNTGEN** 67, 240, 306.  
**RÖSCH** 106.  
**RONA** 239.  
**ROSE** 248.  
**RICHTER** 225.  
**RITTER, G. J.** 231.  
**RITTER, E.** 300, 301.  
**RUMP** 28ff., 49, 59, 60,  
 77, 110, 200, 226ff.,  
 256, 280, 289, 291.  
**RUNGE** 8, 11.  
**RUPE** 15.
- SACHS** 216, 221.  
**SALKOWSKY** 4.  
**SAMEC** 36.  
**SAMUELSEN** 85.  
**SANTO** 225.  
**SARASIN** 158, 261.  
**SEIDEL** 63.  
**SEIDL** 54.  
**SELIWANOFF** 4, 169.  
**SIEBER** 96, 97, 313.  
**SILBERRAD** 100.  
**SINGER** 8, 169.  
**SJÖBERG** 282.  
**SKIÖLDEBRAND** 49, 155.  
**SOMMERFELD** 233.  
**SONNTAG** 218ff.  
**SPERLING** 44, 228.  
**SPITZER** 34, 63, 64, 149,  
 177.  
**STAMBERGER** 269, 270.  
**STAUB, M.** 4.  
**STAUB, J.** 4.
- STRACHE** 263.  
**STREEB** 63.  
**STRUPP** 285.  
**SUNDR00S** 52.  
**SUTTHOFF** 227.
- SHELLENBERG** 208, 214,  
 216, 218ff., 268.  
**SCHEPMANN** 290.  
**SCHIFF** 184.  
**SCHNEIDER** 9.  
**SCHNITZLER** 165, 186, 245,  
 285.  
**SCHMIDT, E.** 3, 19, 43ff.,  
 109, 110, 194, 225,  
 228ff., 279, 289.  
**SCHMITT** 60, 83, 129.  
**SCHÖLLER** 41, 42.  
**SCHORGER** 16, 55, 72, 73,  
 79.  
**SCHOTTEN** 86, 160.  
**SCHRADER** 60, 116, 141ff.,  
 152ff., 208, 249, 257,  
 259ff.  
**SCHRAUTH** 194, 284ff.  
**SCHRYVER** 232ff.  
**SCHULZE, F.** 2, 3, 19, 207,  
 219, 225, 279.  
**SCHWALBE, H.** 50, 313.  
**SCHWALBE, C. G.** 54, 71,  
 72, 313.  
**SCHWEITZER** 2.  
**SCHWENDENER** 218.  
**SCHROHE** 309.
- THENARD** 1.  
**THOMSEN** 4.  
**TIEMANN** 169.  
**TOLLENS** 4, 45, 58, 59, 63,  
 72, 98, 176.  
**TOMASI** 13.  
**TRAUBE** 2.  
**TREIBS** 145.  
**TROPSCH** 98, 99, 143,  
 155ff., 216, 260, 268,  
 271.  
**TSWETT** 17.
- TURNBULL** 17.  
**TYNDALL** 68.
- UEDA** 251.  
**UNGAR** 287.
- VAINS, REGNOUFDE,** 302.  
**VERLEY** 85.  
**VOTOČEK** 53.
- WAENTIG** 55.  
**WALTHER** 254.  
**WEHMER** 249, 250, 256.  
**WENZEL** 31.  
**WENZL** 50.  
**WETTSTEIN** 202ff.  
**WHEELER, J.** 4.  
**WHEELER, A. G.** 71.  
**WHITE** 256.  
**WHITTAKER** 39, 41, 61, 63,  
 65, 84, 86, 88, 97, 100,  
 200.
- WICHELHAUS** 173.  
**WIDMER, F.** 43, 97.  
**WIDMER, G.** 126.  
**WIESNER** 12.  
**WILKENNING** 28.  
**WILLSTÄTTER** 4, 18, 29ff.,  
 39, 48, 50, 118ff., 194ff.,  
 211, 279, 294, 304.  
**WINSVOLD** 146.  
**WINTZELL** 61, 105, 129,  
 149.  
**WISBAR** 267.  
**WISLICENUS** 223, 235ff.,  
 290, 291.  
**WISSELINGH** 227.  
**WÖHLER, P.** 311.  
**WOHL** 27, 31, 304.  
**WURSTER** 9, 313.
- ZALEWSKI** 243.  
**ZECHMEISTER** 4, 18, 29,  
 43, 169, 172, 304.  
**ZEISEL** 20, 52.  
**ZELLNER** 216.

## Sachverzeichnis.

- |   |  |  |
|---|--|--|
| <p>Abwehrfermente 209.<br/>         Aceton aus Holz 152, 296.<br/>         — aus Schwarzlauge 309.<br/>         — aus Salzsäurelignin 152, 155.<br/>         Acetyl bromid 43, 97, 258.<br/>         Acetylgehalt des Lignins 79.<br/>         Acetyllignin 86.<br/>         — Methylierung 197.<br/>         Acetylligninsäure 86.<br/>         Acidum huminicum MERCK 267ff.<br/>         Acroleinlignin s. <math>\alpha</math>-Lignin.<br/>         Adipinsäure aus Salzsäurelignin 144, 145.<br/>         Adipocellulosen 224.<br/>         Adsorptionskohle 238, 305, 313.<br/>         Adsorptionsvermögen der Cellulose 223, 236, 239.<br/>         — verholzter Membranen 223.<br/>         Äthylalkohol s. Alkohol.<br/>         Ahorn, Alkalilignin aus 39.<br/>         — Eisessiglignin aus 63.<br/>         — Holzverkohlung 295.<br/>         — Methoxylgehalt 71.<br/>         — Saure Hydrolyse 72.<br/>         Aldehydoconiferylalkohol 171.<br/>         Aliphatische Säuren aus Ligninen 193.<br/>         Alkalilignin, Abbau (Zusammenfassung) 190.<br/>         — Acetylierung 86.<br/>         — Aschengehalt 61.<br/>         — aus Salzsäurelignin 196.<br/>         — Ausbeute aus Schwarzlauge 38.<br/>         — Äquivalentgewicht 68.</p> | <p>Alkalilignin, Benzoylierung 86.<br/>         — Brombenzoylierung 87.<br/>         — Bromierung 97, 100.<br/>         — Chlorierung 200.<br/>         — Elementarzusammensetzung 61.<br/>         — Einfluß der Aufschlußbedingungen 39, 231.<br/>         — Einheitlichkeit 40, 41.<br/>         — Einwirkung von Alkali und Zinkstaub 118.<br/>         — Entmethylierung 129.<br/>         — Farbenreaktionen 81, 229.<br/>         — Formeln 94.<br/>         — freies Hydroxyl in 93.<br/>         — Gewinnung 38.<br/>         — Jodzahl 65.<br/>         — Kalischmelze 149.<br/>         — Kupferzahl 65.<br/>         — Löslichkeitsverhältnisse 66.<br/>         — Methoxylgehalt 61.<br/>         — Methylierung 89.<br/>         — Molekulargewicht 68.<br/>         — Nitrierung 100, 200.<br/>         — Nitrobenzoylierung 87.<br/>         — Pentosangehalt 61.<br/>         — Phenole aus 149.<br/>         — Phloroglucinzahl 82.<br/>         — Protokatechusäure aus 149.<br/>         — und Chlordioxyd 109.<br/>         — und Mikroben 250.<br/>         — und Phenylhydrazin 88.<br/>         — und Phosphorpentachlorid 99.<br/>         — und Sulfurylchlorid 99.<br/>         — und Wasserstoffsulfoxid 104, 111.</p> | <p>Alkalilignin, Vergleich verschiedener 200.<br/>         — Verschwelung 287.<br/>         — Wertigkeit 69.<br/> <math>\alpha</math>-Alkalilignin 38.<br/>         — Methylierung 84.<br/> <math>\lambda</math>-Alkalilignin 38.<br/>         — Methylierung 84.<br/>         Alkohol aus Cellulose 125.<br/>         — aus Holz 304, 305.<br/>         — aus Sulfitablauge 311.<br/>         Algen 203.<br/>         — Verholzung 208.<br/>         Aluminiumschwelapparat 152.<br/>         Ameisensäure aus Holz 296.<br/>         — aus Lignin 103ff., 113ff., 144.<br/>         — aus Schwarzlauge 309.<br/>         p-Aminodiphenylamin 9.<br/>         Aminobenzylidenacetonphenon 15.<br/>         Aminophenol 12.<br/>         Ammoniak als Katalysator 36, 301.<br/>         Ammoniakprobe von MITSCHERLICH 300.<br/>         Anethol 12, 171.<br/>         Angiospermen 205.<br/>         Anilin 8, 81, 172, 208.<br/>         Anilinreaktion, Geltungsbereich 208.<br/>         — Theorie 172; s. auch Anilin und Ligninreaktionen.<br/>         Anisol 12.<br/>         Anisotropie 222.<br/>         Anthocyan zum Nachweis der Verholzung 7.<br/>         Anthrazit 254ff.<br/>         Apposition 291, 306.<br/>         Araban 234.<br/>         Arabinose 3, 130.</p> |
|---|--|--|



- Aromatische Bestandteile der Pflanze; Nachweis 15.  
 Aspe s. Pappel.  
 Atmungsenzyme 243, 292.  
 Atmung s. Dissimilation.  
 Aufschluß, Beurteilung des Effektes 25.  
 — mit Acetylbromid 43.  
 — mit Ätzkalk 38.  
 — mit Alkali 37 ff.  
 — mit Brom und Alkali 95.  
 — mit Calciumbisulfatlösung 33; s. auch Sulfitkochprozeß.  
 — mit Chlordioxyd 43.  
 — mit Glycerin-Schwefelsäure 226.  
 — mit methylalkoholischem Alkali 39.  
 — mit Mineralsäuren 27.  
 — mit Phenol 41.  
 — mit Phenolen 41.  
 — mit Salpetersäure 95.  
 — mit Salzsäure 18, 29, s. auch Salzsäurelignin.  
 — mit Salzsäure nach GRÜSS 31.  
 — — nach HÄGGLUND 30.  
 — — nach KÖNIG und RUMP 31.  
 — — nach KRULL 31.  
 — — nach WILLSTÄTTER und KALB 30.  
 — — nach WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER 30.  
 — mit Schwefelsäure 29; s. auch Schwefelsäurelignin.  
 — mit schwefliger Säure 33, 36.  
 — mit Soda 38, 40.  
 — Theorie 305 ff.  
 — von Stroh s. Strohaufschluß.  
 — Vorbehandlung 24.  
 — zur Ligningewinnung 23 ff.  
 Azofarben 312.  
 Bakelit 312.  
 BAYERSche Probe 186.  
 Barbitursäure 176.  
 Benzidin 9.  
 Benzoesäure 115, 116, 145.  
 Benzolcarbonsäuren aus Salzsäurelignin 112, 115, 116.  
 Benzolpentacarbonsäure 115, 116, 195, 261.  
 Benzophenanthren 194.  
 Benzoyl Eugenol 160.  
 Benzoylligninsäure 87.  
 Benzoylligninsulfonsäure 87.  
 Benzoyllignin nach FRIEDRICH 87.  
 Bernsteinsäure aus Alkalilignin 105.  
 — aus Salzsäurelignin 115, 116, 144.  
 Bernsteinsäureanhydrid 115, 286.  
 Biphenol 159.  
 Birke, Alkalilignin aus 200.  
 — Aschengehalt 70.  
 — Cambialsaft 238.  
 — Elementarzusammensetzung 70.  
 — Frühjahrssaft 237.  
 — Holzverkohlungs 295.  
 — Ligningehalt 50.  
 — Lignin, genuines der, Methoxylgehalt 76.  
 — Methoxylgehalt 70.  
 — saure Hydrolyse 72.  
 — Zusammensetzung nach KÖNIG und BECKER 71.  
 — — nach SCHWALBE und BECKER 72.  
 Bitumen 252.  
 Botanisches System 202.  
 Braunkohle 254 ff.  
 Brenzcatechin 12, 44, 147, 170, 282, 293.  
 Brombenzoylchlorid 87.  
 Brombenzoylligninsäure 87.  
 Brombenzoylligninsulfonsäure 87.  
 Bromlignin von KARREER 43, 97.  
 Bromligninsäuren 98.  
 Bromligninsäuren, Acetylderivat 98.  
 Bromligninsulfonsäure 98.  
 Brommerolignin 167.  
 Bryophyten 206; s. auch Moose.  
 Buche, Alkalilignin aus 39, 61.  
 — Aschengehalt 70.  
 — Elementarzusammensetzung 70.  
 — Einwirkung von Ozon 103.  
 — Holzverkohlungs 295.  
 — Ligningehalt 50.  
 — Lignin, genuines der, Methoxylgehalt 76.  
 — Methoxylgehalt 70.  
 — Salzsäurelignin aus 60.  
 — — nach KÖNIG und RUMP aus 60.  
 — Schwefelsäurelignin aus 59.  
 — trockene Destillation 154.  
 — Vakuumdestillation 157.  
 — Zusammensetzung nach KÖNIG und BECKER 71.  
 — — nach SCHWALBE und BECKER 72.  
 Buchenlaub, Ligningehalt 216.  
 Callusbildung 214.  
 Cambialsaft 236.  
 Cambium 217.  
 Caprinsäure 227.  
 Carbazol 10, 81.  
 Carbostyryl 15.  
 Catechinhypothese 293.  
 Cellulose, Aceton aus 128.  
 — Adsorptionsvermögen 223, 239.  
 — Anisotropie 222, 305.  
 — Äthylalkohol aus 128.  
 — Autoxydation 112, 260.  
 — Druckerhitzung 142, 260, 271, 272.  
 — Druckoxydation 117, 261.

- Cellulose, Hydrierung 124.  
 — Identifizierung 2, 207.  
 — Inkohlung 271, 272.  
 — Isolierung aus pflanzlichen Zellmembranen 2, 33, 224, 226.  
 — der Jute 290.  
 — Kalischmelze 150.  
 — Konstitution 241.  
 — kristalliner Bau 240, 241, 305.  
 — methylierte 279, 280.  
 — Phloroglucinzahl 81.  
 — Protocatechusäure aus 151.  
 — trockene Destillation 152, 261.  
 — Reaktionen im Holze 2, 207, 225.  
 — Reduktion 121, 124ff.  
 — Urteerschwelung 154.  
 — und Enzyme 248.  
 — und Lignin, Vergleichende Untersuchung 260ff.  
 — — chemische Verknüpfung 289.  
 — und Mikroben 247.  
 — und Phenol 279.  
 — Vakuumdestillation 157, 261.  
 — Verzuckerung 4, 18, 27ff., 31, 304.  
 Cetylalkohol 227.  
 Chavibetal 171.  
 Chitin 293.  
 Chlorchinon 96.  
 Chlorligninsäure 97.  
 — Acetylderivat 98.  
 Chlorlignon 95.  
 Chlorophyll 292.  
 Chlorverfahren 297, 301.  
 Chlor-Zink-Jod-Reagens 2.  
 Coniferin 245, 291.  
 Coniferylaldehyd 170, 281, 291.  
 Coniferylalkohol, Bildung in der Pflanze 291.  
 — in verholzten Membranen 15.  
 — Phloroglucinreaktion 171.  
 Coniferylalkohol und Lignin 280, 291.  
 — Cormophyten 203, 206.  
 Cross-Lauge 36, 37, 89, 108, 177.  
 Cubebin 170.  
 Cuticularsubstanz 227.  
 Cutin 226, 227.  
 Cutocellulosen 224.  
 Cyklohexanon 127.  
 Cyklopentanon 128.  
 Cyklosen 285.  
 Cymol 310.  
 Cytopektinsäure 233.  
 Cytopentan 233.  
 Diazomethan 92.  
 Diazoniumsalze 15, 16, 81.  
 Diazoreagens 16.  
 Diffusion 304.  
 Diffuseure 298.  
 Digalacturonsäure 234.  
 Dimethyl-p-phenylen-diamin 9, 313.  
 Dimethylsulfat 83ff.  
 s-Dinitrobenzoylchlorid 127.  
 Dioxynaphthalin 13.  
 Diphenylamin 10.  
 Dissimilation 243.  
 DONATHsche Probe 255, 258.  
 Douglasfichte; Saure Hydrolyse 72.  
 Druckholz 219, 220, 221.  
 Eau de Jauvelle 16.  
 Edelmetallsalze 16.  
 Eichenholz, Alkalilignin aus 61.  
 — Aschengehalt 70.  
 — Elementarzusammensetzung 70.  
 — Holzverkohlung 295.  
 — Methoxylgehalt 70.  
 Eisen als Katalysator 147.  
 Eisenchlorid 17, 81, 173.  
 Eiweißverbindungen und Kohlenbildung 256ff.  
 — Humifizierung 266.  
 Elementarteilchen 240, 305.  
 Elution 239.  
 Entcarboxylierung 145.  
 Enzyme der Atmung 243, 292.  
 — Wasserstoffsperoxyd-spaltende 292.  
 Erle, Ligningehalt 50.  
 — saure Hydrolyse 79.  
 — Zusammensetzung nach KÖNIG und BECKER 71.  
 Esche, Alkalilignin aus 200.  
 — Aschengehalt 70.  
 — Elementarzusammensetzung 70.  
 — Ligningehalt 50.  
 — Methoxylgehalt 70.  
 — Zusammensetzung nach KÖNIG und BECKER 71.  
 Esparto 302.  
 Essigsäure aus Cellulose 125, 152ff., 261.  
 — aus Holz 103ff., 152ff., 295.  
 — aus Lignin 79ff., 103ff., 107, 113ff., 138, 144ff., 152ff.  
 — aus Pektin 234.  
 — aus Schwarzlauge 309.  
 Euchronreaktion 114.  
 Eugenol 160, 171.  
 Euthallophyten 204, 205.  
 Explosivstoffe 313.  
 Farbenreaktionen s. Ligninreaktionen.  
 Färbeverfahren 225.  
 FEHLINGS Lösung 17, 65, 108, 132ff., 183.  
 Fermente s. Enzyme und Abwehrfermente.  
 Ferricyankaliumprobe 17.  
 Ferulasäure 171.  
 Fichte, Alkalilignin aus 39, 200.  
 — Aschengehalt 70.  
 — Druckoxydation 117.  
 — Einwirkung von Chlor 96.  
 — Elementarzusammensetzung 70.  
 — Essigsäure aus 79.  
 — Farbenreaktionen 81.

- Fichte, Holzverkohlung 295.  
 — Lignin genuines der, Methoxylgehalt 76.  
 — Ligninsulfonsäure aus 63.  
 — Methoxylgehalt 70.  
 — Natronverfahren 297.  
 — Phenollignin aus 63.  
 — Phloroglucinzahl 82.  
 — Salzsäurelignin aus 60, 155.  
 — Schwefelsäurelignin aus 59.  
 — und Chlordioxyd 109.  
 — Zusammensetzung nach SCHWALBE und BECKER 72.  
 Fichtenspanreaktion 11, 127.  
 Flachmoore 253ff.  
 Flachs, Alkalilignin aus 61, 200.  
 — — Formel 94.  
 — Salzsäurelignin nach KÖNIG und RUMP aus 60.  
 Flachsrotte 248.  
 Föhre, Alkalilignin aus 39, 61.  
 — Autoxydation 260.  
 — Aschengehalt 70.  
 — Elementarzusammensetzung 70.  
 — Holzverkohlung 295.  
 — genuines Lignin, Elementarzusammensetzung 75.  
 — — — Methoxylgehalt 76.  
 — Ligningehalt 50.  
 — Methoxylgehalt 70.  
 — Natronverfahren 297.  
 — saure Hydrolyse 72.  
 — Zusammensetzung nach KÖNIG und BECKER 71.  
 — — nach SCHWALBE und BECKER 72.  
 — Vakuumdestillation 157.  
 Formaldehyd 53.  
 Frühjahrssaft 236.
- Fuchsin 7.  
 Fuchsin Schweflige Säure 7, 16, 19, 81, 185.  
 Fumarsäure ans Salzsäurelignin 115.  
 Furane, homologe 125ff.  
 Furfuralkohol 127.  
 Furan aus Cellulose 125.  
 — Humifizierung 266ff.  
 Furfurol aus Galakturonsäure 287.  
 — aus Pektinstoffen 233.  
 — aus Pentosen 291.  
 — aus verschiedenen Hölzern 72.  
 — Autoxydation 287.  
 — Entstehung aus Lignin 130ff.  
 — — bei der Ligningewinnung 27.  
 — und Pentosanbestimmung 58, 175, 287.  
 — Verwendung zur Phloroglucinbestimmung 53.  
 Futtermittel, Aufschluß 302.  
 — Ausnutzung 252.
- Galaktan 4.  
 Galaktose 3, 5, 234.  
 Galakturonsäure 5, 229, 234, 287.  
 Generatoren 295.  
 Gerbextrakte 312.  
 Gerste, Alkalilignin aus 39.  
 Glucal zum Nachweis der Verholzung 15.  
 — komplex im Lignin 292.  
 Glucose 3, 4, 121, 304.  
 Glucoseanhydrid 241.  
 Glucovanillin 172.  
 Glucuronsäure 229.  
 Großbraumretorte 295.  
 Guajacol 12, 44, 170, 282.  
 Gymnospermen 205.
- Hadromal 163ff., 173.  
 Hagebuche, Aschengehalt 70.  
 — Elementarzusammensetzung 70.
- Hafer, Alkalilignin aus 39.  
 Hanf, Salzsäurelignin nach KÖNIG und RUMP aus 60.  
 Harzsäuren 293.  
 Häufungsgeschwindigkeit 291.  
 Hellessig 296.  
 Helicin 172.  
 Hemicellulosen 3, 72, 73, 228.  
 — nach KÖNIG 226.  
 Hemilignin 226.  
 Hemimellithsäure 115.  
 Hemipentosan 226.  
 Hesperitinsäure 170.  
 Heugärung 251.  
 Hexachlorbenzol 98.  
 Hexit 121.  
 Hexosane 4, 71, 74, 228.  
 Hippursäure 252.  
 Hochmoore 253ff.  
 Holz, Additionsvermögen 80.  
 — analytische Daten 70ff.  
 — Aufschluß s. Aufschluß, Sulfitkochprozeß.  
 — Analysengang nach DORE 73.  
 — — nach KÖNIG und BECKER 71.  
 — — nach SCHWALBE und BECKER 72.  
 — Behandlung mit Zinnchlorür 163.  
 — Chromogene des 173.  
 — durchschnittliche Elementarzusammensetzung 70.  
 — durchschnittlicher Kohlenhydratgehalt 74.  
 — Methoxylgehalt 70.  
 — Einwirkung von Jodwasserstoffsäure 118.  
 — Fäule 248, 249.  
 — fossiles 251.  
 — gleiches Naphthylaminsulfonat aus verschiedenem 199.  
 — Hydrierung 124.

- Holz, Hydrolyse 4.  
 — — nach SCHORGER 56.  
 — Inkohlung 271, 272.  
 — Kalischmelze 150.  
 — Ligningehalt 50, 215.  
 — mechanische Eigenschaften 218.  
 — Methoxylgehalt 70.  
 — — und Alter 71.  
 — Reduktionsvermögen 80.  
 — Spaltung mit  $\beta$ -Naphthol 165.  
 — Trockene Destillation 151ff.; s. auch Holzverkohlung.  
 — Vakuumdestillation 157.  
 — Verwertung 293.  
 Holzessig 296.  
 Holzgummi s. Xylan.  
 Holzkohle 152, 295.  
 Holzschliff, Bestimmung in Papier 313.  
 Holzteer 295.  
 Holzverkohlung 151ff., 293, 294ff.  
 Holzverzuckerung 303.  
 Hopfenbittersäuren 293.  
 Humalsäure 267.  
 Huminsäure aus Lignin 112ff., 142ff., 259, 263, 269.  
 — Chemie der, 265ff.  
 — aus Torf 258.  
 — Konstitution 269.  
 — natürliche Bildungsbedingungen 270.  
 — u. Kohlenbildung 259ff.  
 Huminsubstanzen, Bildung, 246, 259, 263.  
 — Konstitution 265.  
 — Reduktion 121.  
 — und Kohlebildung 271.  
 Humuskohle 255ff.  
 — und Cellulose 272.  
 Hydrazinsulfat 15.  
 Hydrochinon 12.  
 Hydropektin 233.  
 Indol 10.  
 Inkohlung, natürliche 258.  
 — künstliche 271.
- Inkrusten, Begriff bei PAYEN 2.  
 — — — SCHMIDT 4, 43, 228, 279.  
 — — — SCHULZE 3.  
 — Einwirkung von Chlor 95.  
 — — — Chlordioxyd 43ff.  
 — — — Chromsäure 107.  
 — — — Salpetersäure 105.  
 — — — Wasserstoff-superoxyd 110.  
 — Zerstörung 3, 19, 225.  
 Intussusception 241, 306.  
 Isophthalsäure 115, 145.  
 Isopropylalkohol aus Cellulose 128.  
 Isovanillin 170.  
 n-Jodhexan 121.  
 Jute, Einwirkung von Halogen 95.  
 — — — Ozon 103.  
 — — — Chromsäure 107.
- Kaffeesäure 171, 245, 281.  
 Kalkverfahren 297.  
 Katalyse des Aufschlusses mit schwefliger Säure 36, 301.  
 — der Hydrierung 124.  
 — der Kohlendioxyd-  
 abspaltung 147.  
 — der Ligninoxydation 106.  
 Kaustobiolithe 253.  
 Kiefer s. Föhre.  
 Kienöl 295.  
 Kienteer 295.  
 Kobaltorhodanid 7.  
 Kohäsionsspannung 243.  
 Kohäsionstheorie des Wassersteigens 242.  
 Kohle, Bildung 254ff., 271ff.  
 — aktive s. Adsorptionskohle  
 — Elementarzusammensetzung 256.  
 — Einteilung 255.
- Kohle, Lignintheorie der 259ff.  
 — Methoxylgehalt 256, 257.  
 — Verflüssigung 124.  
 — Verschmelzung 263, 287.  
 — Wellmitzer 287.  
 Kohlehydrate aus Lignin 110, 132ff.  
 — Entfernung aus der Membran 24, 27, 226ff., 231.  
 — Färbungen 229ff.  
 — Funktionen im Organismus 1.  
 — — in der Membran 1.  
 — Hydrolyse 4, 18, 27.  
 — Humifizierung 27, 266ff.  
 — Konstitution 5, 232, 234.  
 — und Phenol 279.  
 — Veränderungen durch Säure 28.  
 Kolloidchemie der Verholzung 235ff.  
 Kolloide, adsorptiometrische Bestimmung 237.  
 — amorphe 241.  
 — kristallinische 241.  
 — Micellbildung der 240.  
 — Molekulargewichtsbestimmung 67.  
 — Röntgenuntersuchung 67, 240.  
 — und organische Chemie 168.  
 Kompositen 205, 245.  
 Koniferenlignin; Verhalten bei MÄULES Reaktion 16.  
 Kraftstroh 304.  
 Kresol 11, 273.  
 Kunstharze 312.  
 Kunstseide 293, 313.  
 Kupferlignate 105.
- Lärche, Alkalilignin aus 200.  
 — Methoxylgehalt 70.  
 — saure Hydrolyse 72.  
 Laubholz, Methylalkohol-  
 holausbeute 152.

- Laubholz, Essigsäure aus 56.  
 — Holzverkohlung 295.  
 — Teer 295.  
 Lävoglucosan 158, 261.  
 Lepidin 15.  
 Lichenin 4.  
 LIEBERMANN'S Reaktion 165.  
 Lignin (Lignin im natürlichen Vorkommen, genuines Lignin) 22.  
 — Abbau (Zusammenfassung) 192.  
 — Acetylgehalt 79.  
 — als Abfallprodukt 294.  
 — Begriff bei G. LANGE 3.  
 — — bei F. SCHULZE 3, 279.  
 — Definition von WISLIZENUS 236.  
 — Doppelbindungen 185.  
 — Elementarzusammensetzung 74ff., 179ff.  
 — Entstehung s. Ligninbildung.  
 — Formel von CROSS und BEVAN 283.  
 — Formeln von KLASON 281.  
 — Formylgehalt 79.  
 — Furankomplexe im 194, 286, 287.  
 — Gewinnung 23ff.; s. auch Aufschluß.  
 — hydroaromatische Komplexe im 194, 284, 285.  
 — Konstitutionsproblem 277ff.  
 — Methoxylgehalt 5, 76, 195.  
 — Methylierung in der Pflanze 211, 212.  
 — nach E. SCHMIDT 3, 43ff., 279.  
 — Ozonisierung 103.  
 — qualitativer Nachweis s. Ligninnachweis, Ligninreaktionen.  
 — quantitative Bestimmung s. Ligninbestimmung.  
 Lignin, und Acroleinkomplex 185; s. auch  $\alpha$ -Lignin.  
 — und Chlor 95.  
 — und Chromsäure 107.  
 — und Huminsäure 263.  
 — und Kohlehydrate 194, 279, 287, 288.  
 — und Lignine (Ligninpräparate der Literatur) 179, 181, 194ff.  
 — und Mikroben 248, 249, 250.  
 — und schweflige Säure 65; s. auch Sulfitkochprozeß.  
 — und Sulfitkochprozeß 308.  
 — und Tautomerie 186, 275, 307.  
 — und Verdauung 252.  
 — und Wasserstoffsperoxyd 110.  
 — Verbindung mit Cellulose 289, 290.  
 — — — Kohlehydraten in der Zellwand 289.  
 — Verbreitung 208ff., 215ff.  
 — Verknüpfungsproblem 289.  
 — verwandte Pflanzenstoffe 245, 293.  
 — WILLSTÄTTER; s. Salzsäurelignin.  
 $\alpha$ -Lignin 177, 184, 198, 281, 307.  
 $\beta$ -Lignin 177, 198, 281.  
 Ligninbestimmung 47ff.  
 — als Alkalilignin 51.  
 — als Phenollignin 51.  
 — als Salzsäurelignin 49, 51.  
 — als Schwefelsäurelignin 48.  
 — direkte 48ff.  
 — durch Chlorzahl 55.  
 — durch Methoxylzahl 52.  
 — durch Phloroglucinzahl 53ff.  
 — indirekte 48, 52ff.  
 — kolorimetrische 56, 209.  
 Ligninbest., Mikro-methode 56.  
 — mit Salpetersäure 55.  
 — nach HEUSER und SKIÖLDEBRAND 49.  
 — nach KLASON 48.  
 — nach KÖNIG und BECKER 49.  
 — nach KÖNIG und RUMP 49.  
 — nach F. SCHULZE 3, 19, 219.  
 — nach H. SCHWALBE 50.  
 Ligninbildung in der Einzelpflanze 210ff.  
 — durch anaerobe Atmung 243, 244, 292.  
 — durch Adsorptionssynthese 235ff., 290, 291.  
 — in der Stammesgeschichte der Pflanze 212ff.  
 — und Lebensprozeß 214, 235ff.  
 — und Pektin 231ff.  
 — allgemeine Theorie 290ff.  
 — und Zellwand 223ff.  
 Lignine (= Ligninpräparate der Literatur) 57.  
 — Abbaumethoden (Zusammenfassung) 187.  
 — Abbauprodukte (Zusammenfassung) 189ff.  
 — Acetylgehalt 79.  
 — Additionsvermögen 65.  
 — Aldehydgruppen 94, 183ff.  
 — analytische Daten 57ff.  
 — Carboxylgehalt 93, 94, 183.  
 — Doppelbindungen 186.  
 — durchschnittliche Elementarzusammensetzung 78.  
 — Einheitlichkeit 176ff., 197.  
 — entmethylierte 129.  
 — Farbe 67.  
 — Farbenreaktionen s. Ligninreaktionen.

- Lignine. Formylgehalt 79.  
 — Funktionen des Sauerstoffs 182ff., 275.  
 — gemeinsame Züge 65, 179.  
 — Grenzwert der Methylierung 182.  
 — gegenseitige Beziehungen 194ff.  
 — hydrolysierte 131ff.  
 — Hydroxylgehalt 92ff., 182.  
 — Kolloidcharakter 67.  
 — Methoxylgehalt 59ff., 94, 182.  
 — Molekulargewichtsbestimmung 67ff.  
 — Molekulargewicht 178.  
 — und Brückensauerstoff 186.  
 — und genuines Lignin 69ff., 194ff., 274ff.  
 — und Huminsäuren 269.  
 — und Laktongruppen 187.  
 Ligninnachweis 6ff., 21, 207.  
 — durch Anilinreaktion 8, 81, 208.  
 — durch Aufschlußverfahren 18, 19.  
 — durch Farbenreaktionen 6ff.; s. auch Ligninreaktionen  
 — durch Ferricyanalkaliumprobe 17.  
 — durch Kochprobe 18.  
 — durch Methoxylbestimmung 19.  
 — durch Phloroglucinreaktion 12, 81, 208.  
 Ligninoximsulfonsäure,  $\beta$ -Naphthylaminderivat 91.  
 Ligninsäure s. Alkalilignin.  
 Ligninsulfonsäure, Abbau (Zusammenfassung) 191.  
 — Abspaltung des Schwefels 118, 150.  
 — Anilinderivat 91.  
 — Äquivalentgewicht 69.  
 Ligninsulfonsäure aus Cross-Lauge 37, 64, 65, 177, 286.  
 — Aussalzung 35.  
 — Benzoylierung 87.  
 — Berechnung des Ligninkomplexes 64.  
 — Bildung 33, 184, 281, 285.  
 — Brenzcatechin aus 149, 150.  
 — Brombenzoylierung 87.  
 — Dialyse 35.  
 — einzelne Fraktionen 35, 63, 64.  
 — Elementarzusammensetzung 63.  
 — Fällung 34, 35.  
 — Farbenreaktionen 81.  
 — Formeln 94.  
 — Fraktionierung 35, 177, 184, 198.  
 — freies Hydroxyl 93.  
 — Gewinnung aus Sulfitablauge 34ff.  
 — Gewinnung aus Cross-Lauge 36.  
 — Gerbsäure aus 138ff.  
 — Jodverbrauch 66.  
 — Kalischmelze 149.  
 — Kondensation mit Phenolen 102.  
 — Kupferzahl 65, 286.  
 — Leitfähigkeit 69.  
 — Löslichkeitsverhältnisse 66.  
 — Methylierung 84.  
 — Methylgehalt der Salze 63.  
 — Methoxylgehalt 63.  
 —  $\alpha$ -Naphthylaminderivat 90.  
 —  $\beta$ -Naphthylaminderivat 35, 88ff., 184ff.  
 — Ozonisierung 103.  
 — Pentosangehalt 59, 286.  
 — Phloroglucinzahl 82.  
 — Protocatechusäure aus 149.  
 — Schwefelgehalt 63.  
 — und Barytwasser 137ff.  
 Ligninsulfonsäure und Chlordioxyd 109.  
 — und Chromsäure 108.  
 — und fuchsinschweflige Säure 185.  
 — und Kalkwasser 139.  
 — und Ozon 104.  
 — und Phenylhydrazin 88.  
 — und Salpetersäure 100, 106.  
 — und schweflige Säure 65.  
 — und Wasserstoffsulfoxid 118.  
 — und Zink + Salzsäure 118.  
 — Vanillinsäure aus 149.  
 — Verschwelung 287.  
 — Wertigkeit 69.  
 — Zersetzungsspannung 69.  
 $\alpha$ -Lignin-S-Säure 64.  
 $\alpha$ -Ligninsulfonsäure 35, 184, 186, 198.  
 $\beta$ -Ligninsulfonsäure 35, 198.  
 Ligninreaktionen 6ff., 169ff., 207, 270; s. auch Anilinreaktion, Phloroglucinreaktion.  
 — Ausführung 9ff.  
 — Gesetzmäßigkeiten 9, 11, 14.  
 — Geltungsbereich 207.  
 — mit Aminen 8, 10.  
 — mit heterocyclischen Verbindungen.  
 — mit Naphtholen 13.  
 — mit oxydierenden Reagenzien 16ff.  
 — mit Phenolen 11.  
 — Ursache 21, 169ff.  
 — Theorie 8, 169ff.  
 Ligninsynthese 201.  
 Ligninteer 152ff., 263.  
 Lignintheorie der Kohle 259.  
 Lignit 272.  
 — und Cellulose 272.  
 Lignocellulosen 224.  
 Lignol 200.  
 Linde, Methoxylgehalt 70.  
 — Saure Hydrolyse 72.  
 Lignon 283.

- Maleinsäure 109, 192.  
 Malonsäure aus Alkali-  
 lignin 104.  
 Mangrove 274.  
 Mannan 4.  
 Mannose 3.  
 MÄULES Reaktion, Aus-  
 führung 16, 207.  
 — — bei Koniferen 16.  
 — — Theorie 95.  
 Macerationsverfahren  
 225ff.  
 Melasse 303.  
 Melen 160.  
 Mellithsäure 113ff., 271.  
 Merolignin 165ff., 190,  
 193, 285.  
 Methoxylbestimmung  
 nach KIRPAL und  
 BÜHN 21, 52.  
 — nach TH. v. FELLE-  
 NBERG 20, 52.  
 — nach ZEISEL 20, 52.  
 Methoxylgehalt des Li-  
 gnins 5, 59ff., 76ff.,  
 181ff., 211.  
 Methylalkohol, Bestim-  
 mung 20.  
 — aus Cellulose 128,  
 152.  
 — aus Holz 4, 152, 295,  
 296, 298.  
 — aus Laubholz 152, 295.  
 — aus Lignin 114, 144,  
 152, 155.  
 — aus Nadelholz 152,  
 295, 297.  
 — aus Schwarzlauge 41,  
 309.  
 — aus Pektin 5, 231.  
 Methyläthylketon 128.  
 2-Methylfuran 282.  
 Methylfurfuröl 15, 58,  
 131ff., 175ff., 287.  
 Methylheptenon 15.  
 Methylo-Lignin 83ff., 92ff.,  
 181ff.  
 — Oxydation 111.  
 Methyloligninsulfonsäure  
 85, 93, 182.  
 —  $\beta$ -Naphthylaminderi-  
 vat 91.  
 — Oxydation 111.  
 Methylpentosane 4, 5, 52,  
 132, 287.  
 Methylpentosen 131, 287,  
 288.  
 Methylmerkaptan 298.  
 Methylsulfid 298.  
 Micell 240.  
 Micellarreihen 219.  
 MILLONS Reagens 16, 81,  
 165.  
 Mittellamelle 231.  
 Moder 253.  
 Moore 253ff.  
 Moose, Botanische Cha-  
 rakteristik 206.  
 — Ligningehalt 208.  
 — Pektingehalt 209, 235.  
 — phylogenetische Stel-  
 lung 205, 212, 213.  
 — Verholzung 209.  
 — Vertorfung 253, 258,  
 264.  
 Mucocellulose 279.  
 Nadelholz, Trockene De-  
 stillation 152.  
 — Essigsäure aus 56.  
 — Holzverkohlung 295.  
 — Methylalkohol aus  
 152.  
 — Teer 295.  
 Naphthocarbazole 11.  
 $\alpha$ -Naphthol 12.  
 $\beta$ -Naphthol 13, 165.  
 $\alpha$ -Naphthylamin 8, 90,  
 127.  
 $\beta$ -Naphthylamin 8, 88ff.,  
 35.  
 Natronverfahren 297.  
 Natronzellstoff 298.  
 NESSLERS Reagens 16.  
 Nickel als Katalysator  
 124.  
 Niederungsmoore 253ff.  
 m-Nitranilin 8.  
 o-Nitranilin 8.  
 p-Nitranilin 9, 54.  
 Nitritreagens 15.  
 p-Nitrobenzylidenaceto-  
 phenon 15.  
 Nitrobenzoylchlorid 87.  
 Nitrobenzoylligninsäure  
 87.  
 Nitrolignin 99.  
 Nitroligninsäure 100.  
 — Acetylderivat 100.  
 — Benzoylderivat 100.  
 — Phenylhydrazinderi-  
 vat 100.  
 — Reduktionsprodukt  
 100.  
 Nitromerolignin 167.  
 Nitrophenol 11, 12.  
 Nonylsäure 227.  
 Oktadecylalkohol 227.  
 Ordnungsgeschwindig-  
 keit 241.  
 Orthocellulose 226.  
 Ortholignin 226.  
 Orthopentosan 226.  
 Orcin 12.  
 Oxalsäure aus Cellulose  
 150.  
 — aus Holz 103, 192.  
 — aus Lignin 103ff.,  
 113ff., 148, 193.  
 Oxycellulose 107, 267.  
 Oxyconiferylalkohol 280.  
 Oxyhydrochinon 12.  
 Oxymethylfurfuröl 58,  
 175, 176, 291.  
 Papierindustrie 293, 313.  
 Papierprüfung 313.  
 Pappel, Alkalilignin 200.  
 — Elementarzusammen-  
 setzung 75.  
 — Lignin der 75, 76.  
 — Ligningehalt 50.  
 — Methoxylgehalt 70.  
 — Natronverfahren 297.  
 — Salzsäurelignin aus 60,  
 155.  
 — Zusammensetzung  
 nach KÖNIG und  
 BECKER 71.  
 — — nach SCHWALBE  
 und BECKER 72.  
 Pektin 5, 209, 231, 232ff.  
 — allgemeiner Charakter  
 5.  
 — Beziehungen zu Li-  
 gnine 5, 235, 292.  
 — und Ligninchemie 234.  
 — Unterscheidung von  
 Lignin 5, 182.

- Pektinsäure 232.  
 Pektocellulosen 224.  
 Pentosane 4, 71, 74, 228;  
 s. auch Kohlehydrate,  
 Xylan.  
 — in Lignin und Lignin-  
 präparaten s. diese.  
 — quantitative Bestim-  
 mung 45, 58, 175, 176,  
 287.  
 Pentosen 172, 175, 291.  
 Phenoläther, Einwirkung  
 von Chlordioxyd 44.  
 Phenol 11, 44.  
 Perchloräthan 98.  
 Pflanzenfarbstoffe 293.  
 Phenole aus Lignin 144ff.,  
 154, 189ff., 282.  
 — Bisulfitverbindungen  
 307ff.  
 — des Nadelholzteers  
 281.  
 — Eisenchloridreaktion  
 173.  
 — Humifizierung 266,  
 269.  
 — Tautomerie 307ff.  
 — und Chlordioxyd 44.  
 Phenolcarbonsäuren aus  
 Lignin 144, 145, 154,  
 189ff.  
 — Unterscheidung von  
 Phenolcarbonsäuren  
 159.  
 Phenollignin 42, 101.  
 — aus Ligninen 196.  
 — Elementarzusammen-  
 setzung 63.  
 — Farbenreaktionen 81.  
 — Hydrolyse mit Salz-  
 säure 58.  
 — Löslichkeitsverhält-  
 nisse 66.  
 — Methoxylgehalt 63.  
 — Phloroglucinzahl 82.  
 — Verhalten bei der Fur-  
 furoldestillation 137.  
 Phenylendiamin 9.  
 Phenylhydrazin 15.  
 Phloroglucide 58, 175,  
 176, 131ff., 287.  
 Phloroglucin 12, 81, 207;  
 s. auch Phloroglucin-  
 zahl und Phloroglu-  
 cinreaktion.  
 Phloroglucin, Quantitative  
 Bestimmung 53.  
 — Vorkommen in der  
 Pflanze 15.  
 Phloroglucinreaktion 12,  
 169ff, 208.  
 Phloroglucinzahl 55, 82.  
 Phthalsäure 115.  
 Phytomelane 245.  
 Pilze 203.  
 Piperonal 170.  
 PLUGGERS Reaktion 165.  
 Polygalakturonsäure 234.  
 Polyphenole 307.  
 Polysaccharide s. Kohlen-  
 hydrate.  
 Polysaccharide des Li-  
 gnins 45, 229.  
 Prehnitsäure 115.  
 Primärlignin s. Salzsäure-  
 lignin nach FRIEDRICH.  
 Primärteilchen 240.  
 Propylfuran 127.  
 n-Propylkresol 282.  
 Protocatechualdehyd 170.  
 Protocatechusäure aus  
 Cellulose 151.  
 — aus Lignin 146ff.,  
 190ff.  
 — Kalischmelze 147.  
 — Nachweis 147.  
 — Phloroglucinreaktion  
 170.  
 — und Chlordioxyd 44.  
 Protocellulose 226.  
 Protolignin 226.  
 Proton 240.  
 Protopektin 232.  
 Protopentosan 226.  
 Pseudomorphose 306.  
 Pteridophyten 205.  
 — Verholzung 208.  
 Pyrogallol 12, 44.  
 Pyromellithsäure 115.  
 Reagens von FOLIN und  
 DENIS 56.  
 Reaktion von MOLISCH  
 110.  
 Rendement 312.  
 Reservecellulose 4.  
 Resorcin 12.  
 Reis, Alkalilignin aus 62.  
 Roggen, Alkalilignin aus  
 39.  
 — Ligningehalt und  
 Wachstum 211.  
 Röntgenspektroskopie 67,  
 240, 306.  
 Rohfaser 3, 226.  
 Rutheniumrot 17.  
 Rotholz s. Druckholz.  
 Rutheniumsquesquichlorid  
 209.  
 Safrol 171.  
 Salzsäurelignin, Abbau  
 (Zusammenfassung)  
 189, 190.  
 — Acetylierung 85, 86.  
 — Alkalische Druckerhit-  
 zung 142.  
 — Aromatisierung 195.  
 — Aschengehalt 49, 60.  
 — Brenzcatechin aus 148.  
 — Chlorzahl 55.  
 — Druckoxydation 112ff.  
 — Einwirkung von Jod-  
 wasserstoffsäure und  
 Phosphor 118ff.  
 — — — Sauerstoff und  
 Alkali 112.  
 — Elementarzusammen-  
 setzung 60.  
 — Entmethylierung  
 durch Säuren 129.  
 — Eugenol aus 160.  
 — Farbenreaktionen 81.  
 — freies Hydroxyl 93.  
 — gesättigte Kohlenwas-  
 serstoffe aus 160.  
 — Herstellung 29ff.  
 — Hydrierung 123.  
 — Hydrolyse mit Salz-  
 säure 58.  
 — Inkohlung 271, 272.  
 — Kalischmelze 146.  
 — Kohlenhydrate aus 10.  
 — Kupferzahl 65, 132.  
 — Löslichkeit in Salz-  
 säure 136.  
 — Löslichkeitsverhält-  
 nisse 66.  
 — Melen aus 160.



- Salzsäurelignin, Methoxylgehalt 60.
- Methylierung 83.
  - Nitrierung 99.
  - Ozonisierung 103.
  - Pentosangehalt 49, 58, 60, 132, 176.
  - Phloroglucinzahl 82.
  - Protocatechusäure aus 148.
  - saure Hydrolyse 130.
  - scheinbarer Methylpentosangehalt 132.
  - Spaltung mit  $\beta$ -Naphthol 165.
  - trockene Destillation 152ff.
  - und Alkali 141.
  - und Antimonpentachlorid 98.
  - und Chlordioxyd 109.
  - und Salpetersäure 106.
  - und Verdauung 252.
  - und Wasserstoffsperoxyd 109.
  - ungesättigte Kohlenwasserstoffe aus 160.
  - Vakuumdestillation 155.
  - Vanillinsäure aus 154, 161.
  - Verwertung 305.
  - Zinkstaubdestillation 122.
  - Zucker aus 133ff.
- Salzsäurelignin nach FRIEDRICH, Ausbeute 32.
- Benzoylierung 87.
  - Bromierung 97.
  - Elementarzusammensetzung 63.
  - Formel 94.
  - freies Hydroxyl 93.
  - Kupferzahl 65.
  - Löslichkeitsverhältnisse 66.
  - Methoxylgehalt 63.
  - Methylierung 84.
  - Molekulargewicht 68.
  - und Alkali 141.
  - und Natriumbisulfid 65.
- Salzsäurelignin und Phenylhydrazin 88.
- n. F. und Salzsäurelignin 137, 195.
  - und Wasserstoffsperoxyd 111.
- Salzsäurelignin nach GRÜSS 32.
- und Wasserstoffsperoxyd 105.
- Salzsäurelignin nach KÖNIG und RUMP, Aschengehalt 60.
- Elementarzusammensetzung 60.
  - Herstellung 50.
  - Methoxylgehalt 60.
  - und Lignin 78, 181, 200.
- Salzsäurelignin nach KRULL 31.
- Sapropelkohle 255.
- Schmarotzerpflanzen, Ligningehalt 216.
- Schnecken cellulase 248.
- Schwarzlaug 37, 298, 309.
- Schwefelkies 299.
- Schwefelsäurelignin, Elementarzusammensetzung 59.
- Asche 49.
  - Herstellung 28.
  - Methoxylgehalt 59.
  - Pentosangehalt 59.
  - Verunreinigungen 29.
- SCHWEIZERS Reagens 2.
- Serodiagnose 204.
- Skatol 10.
- Skelettsubstanz 3, 43, 228.
- Sodalignin 40.
- Sphagnum, Ligningehalt 208.
- Vorkommen 253.
- Stärke 241, 292.
- Steinkohle 254ff.
- Steinkohlenteer 153.
- Stroh, Alkalilignin aus 61.
- Sturzkocher 297.
- Sublimation 161.
- Sulfatzellstoff 298.
- Sulfitablauge 33, 300.
- Sulfitablauge Alkohol aus 311.
- Bestandteile 310.
  - Einwirkung von Halogen 98.
  - Gerbextrakt aus 312.
  - Jodzahl 311.
  - Kupferzahl 311.
  - Methylalkoholgehalt 34.
  - Verwertung 309, 312.
- Sulfitkochprozeß 33, 281, 285, 297, 299.
- nach CROSS und ENGELSTAD 301.
  - nach BECKER 301.
  - nach MITSCHERLICH 300.
  - nach PICTET und BRÉLAZ 301.
  - nach RITTER-KELLNER 300.
- Sulfitkohle 313.
- Sulfitlaugenlaktone 282.
- Sulfitsprit 311.
- Sumpfgas 302.
- Syringenin 171.
- Tanne, Alkalilignin aus 61, 200.
- Aschengehalt 70.
  - Elementarzusammensetzung 70.
  - Holzverkohlung 295.
  - Salzsäurelignin aus 60.
  - nach KÖNIG und RUMP aus 60.
  - Schwefelsäurelignin aus 59.
  - Zusammensetzung nach KÖNIG und BECKER 71.
- Teer 263; s. auch Holzteer, Urteer.
- Terpene 179.
- Terpentinöl 295, 298.
- Tetrahydrobenzole und Phenol 284.
- Thallin 10, 207.
- Thallophyten 203.
- Thionylchlorid 268.
- Thiophen 14.
- Thymol 12.

- Tieftemperaturteer s. Urteer.
- TOLLENS Silberlösung 81.
- Toluidin 8.
- Toluyldiamin 9.
- Torf 253 ff.
- Trichloressigsäure 66.
- Trichlorpyrogallol 96.
- Trimellithsäure 115.
- Tryptophan 266.
- Tyrosin 266.
- Turmlauge 299.
- TURNBULLS Blau 17.
- Übertreiblauge 299.
- Ulme, Methoxylgehalt 70.
- Ursoltartrat 11.
- Urteer 153, 264.
- Valerylphosphat 17.
- Vanadylphosphat 17.
- Vanillinsäure 44, 149, 154, 161, 162, 170.
- Vanillin 44, 147, 169, 170, 244, 283.
- Vanillylalkohol 170.
- Vasculose 3.
- Verwandschaftsreaktion 205.
- Verdauung 252.
- Verholzte Membranen 202.
- Bedeutung für die Pflanze 221 ff.
- Farbenreaktionen 6 ff., 207.
- Färbung 225, 229.
- Struktur 226 ff., 289 ff.
- und mechanische Eigenschaften 218.
- und Mikroben 248 ff.
- Vergleich mit unverholzten 219.
- Verteilung des Lignins 227, 231.
- Weide, Ligningehalt 50.
- Zusammensetzung nach KÖNIG und BECKER 71.
- Weißholz s. Zugholz.
- Weißtanne, Methoxylgehalt 70.
- WILLSTÄTTER-Lignin s. Salzsäurelignin.
- Winterroggenstroh, Alkalilignin aus 61.
- WURSTERS Reagens 313.
- Xylan 4, 62, 81, 296.
- Xylose 3, 121, 175.
- Zellstoffablaugen 309 ff.
- Zellstoff, harter 313.
- weicher 313; s. auch Cellulose.
- Zellstofffabrikation 297 ff.
- Betriebskontrolle 313.
- Zimtaldehyd 170.
- Zimtalkohol 170.
- Zimtsäure' 170, 281.
- Zucker s. Kohlenhydrate, Pentosane, Glucose usw.
- Zugholz 219, 220, 221.